

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
Hisashi HOTTA et al.)	
Application No.: Unassigned)	Group Art Unit: Unassigned
Filed: July 3, 2001)	Examiner: Unassigned
For: PREPARATION METHOD FOR)	
LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE)	
)	
)	
)	
)	

J1036 U.S. PRO
09/897028
07/03/01

2#

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application Nos. 2000-206310; 2000-213741 and 2000-291851

Filed: July 7, 2000; July 14, 2000 and September 26, 2000, respectively

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: July 3, 2001

By:

Platon N. Mandros
Registration No. 22,124

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

op 01093

J1036 U.S. PTO
09/897028



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 7月 7日

出願番号
Application Number:

特願2000-206310

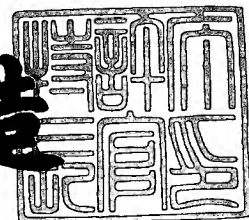
出願人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 4月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3027137

【書類名】 特許願
【整理番号】 Y1G0741
【提出日】 平成12年 7月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/30
B41N 3/03
B41C 1/055 501

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 堀田 久

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100059959

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100067013

【弁理士】

【氏名又は名称】 大塚 文昭

【選任した代理人】

【識別番号】 100082005

【弁理士】

【氏名又は名称】 熊倉 禎男

【選任した代理人】

【識別番号】 100065189

【弁理士】

【氏名又は名称】 宍戸 嘉一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096194

【弁理士】

【氏名又は名称】 竹内 英人

【選任した代理人】

【識別番号】 100074228

【弁理士】

【氏名又は名称】 今城 俊夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100084009

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 信夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100082821

【弁理士】

【氏名又は名称】 村社 厚夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100086771

【弁理士】

【氏名又は名称】 西島 孝喜

【選任した代理人】

【識別番号】 100084663

【弁理士】

【氏名又は名称】 箱田 篤

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008604

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極酸化した後、亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液で処理したアルミニウム支持体に感光層または感熱層を設けた平版印刷版を、珪酸塩を含まない現像液で現像処理することを特徴とする平版印刷版の製造方法。

【請求項 2】 珪酸塩を含まない現像液が（a）非還元糖から選ばれる少なくとも一種の糖類および（b）少なくとも一種の塩基（珪酸塩を除く）を含有し、pH が 9.0 ～ 13.5 の範囲にある現像液である、請求項 1 に記載の平版印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は残色、残膜性能、汚れ性能及び耐刷性能等が改善された感光性または感熱性平版印刷版及びこれを用いた平版印刷版の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の感光性平版印刷版は親水性を備えた支持体上にインキ受容性の感光層を設けたものである。このような感光性平版印刷版の感光層に画像露光を施し、ついで現像液を用いて露光済みの感光層を現像すると、露光部の感光層が除去されて親水性の支持体の表面が露出する一方、非露光部の感光層は支持体の表面に残留してインキ受容性の画像部が形成され、それによって平版印刷版が得られる。このような印刷版において非画像部にインキがつくことにより生じる汚れを防ぐためには非画像部をさらに親水化する必要があるが、通常は現像時に、アルカリ金属珪酸塩を含む現像液を用いることにより、非画像部のみを親水化して汚れ性能を改善していた。ところが、アルカリ金属珪酸塩を含む現像液を用いる場合、 SiO_2 に起因する固形物が析出しやすいこと、あるいは現像廃液を処理する際、中和処理を行おうとすると SiO_2 に起因するゲルが生成する等の問題があった。また、現像により付着したアルカリ金属珪酸塩に現像液中に溶解している染

料、あるいは樹脂等の親油成分が再吸着し、残色、残膜性能を劣化させる問題があった。

【0003】

これらの不都合を回避できる現像液として、現像安定化剤として、糖類、オキシム類、フェノール類、及びフッ素化アルコール類から選ばれる少なくとも1種の化合物を0.01モル/リットル以上含有し、かつアルカリ剤を含有する現像液、すなわち珪酸塩フリーの現像液が考えられるが、従来の感光性平版印刷版を現像しようとするアルミニウム支持体の陽極酸化皮膜が現像液で溶解され、現像液中に蓄積されて、カス、ヘドロとなって自動現像機の洗浄性を悪くしたり、スプレーの目詰まりを起こすなどという別の不都合点があった。また、このような現像液で現像した印刷版を印刷時に放置すると、インキがさらにとれにくくなる、いわゆる放置汚れが生じるという問題点もある。

【0004】

これらの問題点を解決するために従来から支持体の陽極酸化皮膜への種々の処理が提案されている。現像時の溶解防止能があるといわれている水蒸気処理は、非画像部の残色や残膜現象を防止することができるが、放置汚れの問題点は解消できなかった。また、陽極酸化皮膜へのシリケート処理により、非画像部における放置汚れの問題は解決できるが、耐刷力、残色・残膜性能が劣化するという欠点があり、いずれもこれらの問題を解決するに到っていない。

また、上記問題は、レーザー光により文字原稿、画像原稿等から直接製版が可能な感熱型感光層を設けた平版印刷版においても同様に問題となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、残色、残膜性能、耐刷性能及び汚れ性能が共に良好でかつ現像時の現像液中のカス、ヘドロを抑制できる平版印刷版の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、陽極酸化したアルミニウ

ム支持体表面を亜硝酸あるいは亜硝酸塩を含む水溶液で処理した感光層または感熱層を設けた平版印刷版を露光後、珪酸塩を含まない現像液で現像すると残色、残膜性能、汚れ性能及び耐刷性能が共に良好な感光性または感熱性平版印刷版が得られ、かつ現像時のカス、ヘドロを抑制できることを見出し本発明を完成した。すなわち、本発明は、陽極酸化した後、亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液で処理したアルミニウム支持体上に感光層または感熱層を設けた平版印刷版を、珪酸塩を含まない現像液で現像処理することを特徴とする平版印刷版の製造方法を提供する。

【 0 0 0 7 】

なお、感熱型平版印刷版は、アルミニウム支持体の熱伝導率が感熱層に比べ極めて高いため、感熱層と支持体界面付近の熱は画像形成反応が十分進行する前に支持体内部に移動してしまう。その結果、ポジ型感熱層支持体界面では本来非画像となる部分に残膜が発生してしまい、逆にネガ型では縮合反応等の高分子量化が不十分で本来画像部となるところに画像ができなくなってしまうという低感度の問題を本質的に抱えている。しかし、本発明の製造方法により製造される感熱型平版印刷版の感度は、従来のものに比べ高い感度を示すことが明らかとなった。これは、亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液で処理を行うことにより、陽極酸化被膜を親水的に封孔できるが、封孔により熱伝導率の低い空気層が形成され、これによりレーザー光を感熱層に照射した時に生じる熱が支持体に逃げることを抑制するためであると考えられる。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】

以下本発明の方法について詳細に説明する。

(亜硝酸塩を含む水溶液の処理)

本発明の方法は、後述する陽極酸化処理を行ったアルミニウム支持体を亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液で処理することが必要である。

本発明において用いられる亜硝酸塩の例としては周期律表のⅠa、Ⅱa、Ⅲa、Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa、Ⅶa、Ⅷ、Ⅱb、Ⅲb、Ⅳb族の金属の亜硝酸塩または亜硝酸アンモニウムが挙げられ、その金属塩としては例えば LiNO_2 、 NaNO_2 、

KNO_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_2)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{NO}_2)_4$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_2)_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ 等が好ましく、特にアルカリ金属亜硝酸塩が好ましい。上記亜硝酸塩は、2種以上併用する事も可能であり、さらに亜硝酸とも併用することができる。

【0009】

本発明に用いられる亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液は好ましくは亜硝酸または亜硝酸塩を0.001～10質量%含有する水溶液である。

上記処理液で支持体表面を処理する場合の処理条件としては、室温から約100℃の温度範囲、好ましくは30℃～100℃、更に好ましくは60℃～100℃である。処理時間は0.1～600秒、好ましくは1～300秒、さらに好ましくは3～100秒である。

【0010】

前記の亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液には必要に応じて添加剤を加えて使用することもできる。例えば磷酸塩、珪酸塩、界面活性剤、カルボン酸塩、水溶性高分子、シランカップリング剤などが挙げられる。

【0011】

本発明において上記添加剤として用いられる磷酸塩としては、親水性磷酸塩が好ましく、好ましい親水性磷酸塩の具体例としては $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 ZnHPO_4 、 $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ 、 NH_4KHPO_4 、 NH_4CaPO_4 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ 、 MnHPO_4 、 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{MnH}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 BaHPO_4 、 LiH_2PO_4 、 Li_2HPO_4 、 $\text{Be}(\text{PO}_4)_2$ 、 BPO_4 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 FeHPO_4 、 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 SrHPO_4 等の第1、第2及び第3磷酸塩等が挙げられる。これらの内特に好ましいものは KH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ のような第1磷酸塩である。亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液中に0.001～10質量%含有されることが好ましく、さらに0.01～1質量%含有されることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

また、上記添加剤として用いられる珪酸塩としては、米国特許第 2 7 1 4 0 6 6 号明細書又は同第 3 1 8 1 4 6 1 号明細書に記載されている珪酸ナトリウム等のアルカリ金属シリケート、又は特開昭 6 0 - 1 9 4 0 9 5 号公報明細書に記載のアルカリ土類金属シリケート等が用いられる。金属珪酸塩は亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液中に 0.001 ~ 10 質量% 含有されることが好ましく、さらに 0.01 ~ 1 質量% 含有されることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

上記添加剤として用いられる界面活性剤としてはアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤及びフッ素系界面活性剤を用いることができる。アニオン界面活性剤としてはアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、カチオン界面活性剤としては第 4 級アンモニウム塩、アルキルアミン塩、両性界面活性剤としてはラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチル、イミダゾリニウムベタイン、ノニオン界面活性剤としてはグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、フッ素系界面活性剤としては、フルオロ脂肪族基が挙げられる。これらの界面活性剤は 0.001 ~ 10 質量% の範囲で亜硝酸あるいは亜硝酸塩を含む水溶液に添加して用いることが好ましく、さらに 0.01 ~ 1 質量% 添加されることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明において上記添加剤として用いられるカルボン酸塩としては、安息香酸 Na、オレイン酸 Mg、コハク酸亜鉛、フタル酸 Na、フタル酸 Ti、プロピオン酸 Na、酪酸 Na、シュウ酸 Na、シュウ酸 Ba、シュウ酸 Mn、マロン酸 Na、マロン酸 Mg、コハク酸 Na、コハク酸 Sr、グルタル酸 Na、グルタル酸 Sr、蟻酸 Na、蟻酸 NH₄、酢酸 NH₄、酢酸 Na である。これらのカルボン酸塩は亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液に 0.001 ~ 10 質量% 添加して用いることができ、さらに 0.01 ~ 1 質量% 含有されることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

上記添加剤として用いられる親水性高分子としては CMC、ヒドロキシエチル

セルロース、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、トラカントガム、アラビヤガム、可溶性デンプン、また、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのアクリル酸共重合体、ポリアルキルアミノエチルアクリレートなどのマレイン酸共重合体ポリウレタン樹脂、などの水溶性高分子が挙げられる。本発明には上記親水性高分子を亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液に対して 0.001～10 質量% 含有されることが好ましく、さらに 0.01～1 質量% 含有されることが好ましい。

【0016】

上記添加剤として用いられるシランカップリング剤としては γ -アミノプロピルエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランである。これらのシランカップリング剤は亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液に対して 0.001～10 質量% の濃度で含有されることが好ましく、さらに 0.01～1 質量% 含有されることが好ましい。

また、亜硝酸又は亜硝酸塩処理の前又は後に上記に示した珪酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩、界面活性剤、シランカップリング剤、熱水又は水蒸気で処理しても良い。

【0017】

(アルミニウム支持体)

本発明の方法において用いられるアルミニウム支持体としては、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属であり、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる。純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム(合金)がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙の中から選ばれる。更に、特公昭 48-18327 号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートでもかまわない。以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム支持体と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどが

あり、合金中の異元素の含有量は 1 0 質量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えば J I S A 1 0 5 0、J I S A 1 1 0 0、J I S A 3 1 0 3、J I S A 3 0 0 5 などを適宜利用することが出来る。また、本発明に用いられるアルミニウム支持体の厚みは、およそ 0.1 mm ~ 0.6 mm 程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさ及び目的により適宜変更することができる。

【 0 0 1 8 】

(砂目立て処理)

上記アルミニウム支持体は陽極酸化処理の他により好ましい形状に砂目立て処理することが好ましい。砂目立て処理方法は、特開昭 5 6 - 2 8 8 9 3 号に開示されているような機械的砂目立て、化学的エッチング、電解グレインなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に砂目立てする電気化学的砂目立て方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立てするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を砂目立てするブラシグレイン法のような機械的砂目立て法を用いることができ、上記砂目立て方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。

その中でも本発明に有用に使用される砂目表面を作る方法は、塩酸または硝酸電解液中で化学的に砂目たてする電気化学的方法であり、適する電流密度は陽極時電気量 $50 \text{ C} / \text{dm}^2 \sim 400 \text{ C} / \text{dm}^2$ の範囲である。さらに具体的には、0.1 ~ 50 % の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度 20 ~ 100 °C、時間 1 秒 ~ 30 分、電流密度 $1 \sim 200 \text{ A} / \text{dm}^2$ の条件で直流又は交流を用いて行われる。電気化学的粗面化は、表面に微細な凹凸を付与することが容易であるため、感光層と基板の密着を向上する上でも好ましい。

【 0 0 1 9 】

この粗面化により、平均直径約 0.5 ~ 20 μm のクレーターまたはハニカム状

のピットをアルミニウム表面に30～100%の面積率で生成することが出来る。ここで設けたピットは印刷版の非画像部の汚れにくさと耐刷力を向上する作用がある。電気化学的処理では、十分なピットを表面に設けるために必要なだけの電気量、即ち電流と電流を流した時間の積が電気化学的粗面化における重要な条件となる。より少ない電気量で十分なピットを形成出来ることは、省エネの観点からも望ましい。粗面化処理後の表面粗さとしては $Ra = 0.2 \sim 0.7 \mu m$ が好ましい。

【0020】

このように任意に砂目立て処理したアルミニウム支持体は、さらに酸またはアルカリにより化学的にエッチングされることが好ましい。酸をエッチング剤として用いる場合は、微細構造を破壊するのに時間がかかり、工業的に本発明を適用するに際しては不利であるが、アルカリをエッチング剤として用いることにより改善できる。本発明において好適に用いられるアルカリ剤としては、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられ、アルカリ剤の濃度と処理温度の好ましい範囲はそれぞれ1～50%、20～100℃であり、Alの溶解量が5～20 g/m³となるような条件が好ましい。エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90℃の温度の15～65質量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングずる方法が挙げられる。

【0021】

（陽極酸化処理）

本発明の方法においてアルミニウム支持体は、亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液で処理される前に陽極酸化処理が行われる。陽極酸化処理はこの分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等の単独あるいはこれら

の二種以上を組み合わせ、水溶液または非水溶液中でアルミニウムに直流または交流を流すとアルミニウム支持体表面に陽極酸化皮膜を形成することができる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。さらには第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えばNa、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオンやアンモニウムイオン等の陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、棚酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては0~10000 ppm程度含まれても良い。陽極酸化処理の条件は使用される電解液によって種々変化するので一概に決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が1~80%、液温-5~70℃、電流密度0.5~60 A/dm²、電圧1~100 V、電解時間10~200秒の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理のうちでも特に英国特許第1,412,768号明細書に記載されている、硫酸電解液中で高電流密度で陽極酸化する方法が好ましい。本発明においては、陽極酸化皮膜は0.5~20 g/m²であることが好ましく、0.5 g/m²以下であると版に傷が入りやすく、20 g/m²以上は製造に多大な電力が必要となり、経済的に不利である。好ましくは、1.0~10 g/m²である。更に好ましくは、1.5~6 g/m²である。

【0022】

(中間層)

本発明においては上記の亜硝酸処理を施したアルミニウム支持体の上に直接感光層または感熱層を設けることができるが、必要に応じて上記支持体上に中間層を設け、各中間層上に感光層または感熱層を設けることもできる。

【0023】

中間層を設ける方法としては、例えば、溶液による浸漬処理、スプレー処理、コーティング処理、蒸着処理、スパッタリング、イオンプレーティング、溶射、鍍金等が挙げられるが、特に限定されるものではない。具体的処理方法として、例えば、特開昭60-149491号公報に開示されている、少なくとも1個の

アミノ基と、カルボキシル基及びその塩の基並びにスルホ基及びその塩の基からなる群から選ばれた少なくとも1個の基とを有する化合物からなる層、特開昭60-232998号公報に開示されている、少なくとも1個のアミノ基と少なくとも1個の水酸基を有する化合物及びその塩から選ばれた化合物からなる層、特開昭62-19494号公報に開示されているリン酸塩を含む層、特開昭59-101651号公報に開示されているスルホ基を有するモノマー単位の少なくとも1種を繰り返し単位として分子中に含む高分子化合物からなる層等をコーティングによって設ける方法が挙げられる。また、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸エステル、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや β -アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれる化合物層を設ける方法もある。

【0024】

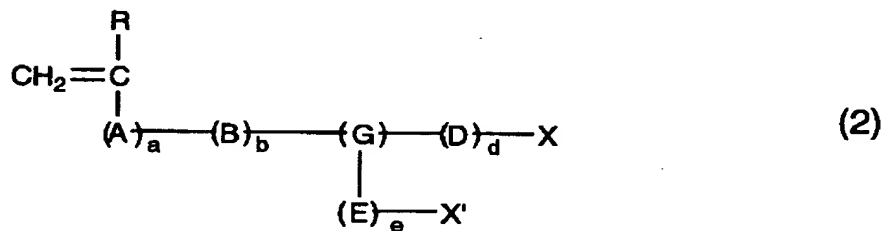
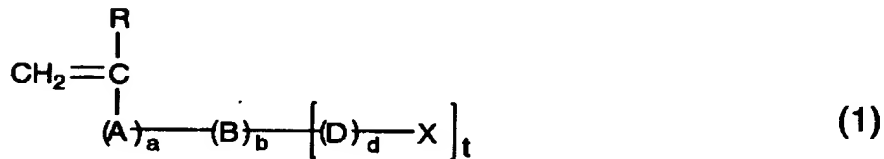
特に望ましい中間層として、以下の酸基とオニウム基とを有する高分子化合物の中間層が挙げられる。

(酸基とオニウム基とを有する高分子化合物の中間層)

中間層形成に用いる高分子化合物として、酸基を有する、あるいは、酸基を有する構成成分と共にオニウム基を有する構成成分をも有する高分子化合物が一層好適に用いられる。この高分子化合物の構成成分の酸基としては、酸解離指数 (pK_a) が7以下の酸基が好ましく、より好ましくは $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2$ 、 $-SO_2NHSO_2$ であり、特に好ましくは $-COOH$ である。好適なる酸基を有する構成成分は、下記の一般式(1)あるいは一般式(2)で表される重合可能な化合物である

【0025】

【化1】



【0026】

式中、Aは2価の連結基を表す。Bは芳香族基あるいは置換芳香族基を表す。D及びEはそれぞれ独立して2価の連結基を表す。Gは3価の連結基を表す。X及びX'はそれぞれ独立してpKaが7以下の酸基あるいはそのアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩を表す。Rは水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。a、b、d、eはそれぞれ独立して0または1を表す。tは1～3の整数である。

【0027】

酸基を有する構成成分の中でより好ましくは、Aは $-\text{COO}-$ または $-\text{CONH}-$ を表し、Bはフェニレン基あるいは置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基、ハロゲン原子あるいはアルキル基である。D及びEはそれぞれ独立してアルキレン基あるいは分子式が $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}$ あるいは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}$ で表される2価の連結基を表す。Gは分子式が $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{S}$ あるいは $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{N}$ で表される3価の連結基を表す。ただし、ここでnは1～12の整数を表す。X及びX'はそれぞれ独立してカルボン酸、スルホン酸、ホ

スホン酸、硫酸モノエステルあるいは燐酸モノエステルを表す。Rは水素原子またはアルキル基を表す。a、b、d、eはそれぞれ独立して0または1を表すが、aとbは同時に0ではない。

【 0 0 2 8 】

酸基を有する構成成分の中で特に好ましくは一般式(1)で示す化合物であり、Bはフェニレン基あるいは置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基あるいは炭素数1～3のアルキル基である。D及びEはそれぞれ独立して炭素数1～2のアルキレン基あるいは酸素原子で連結した炭素数1～2のアルキレン基を表す。Rは水素原子あるいはメチル基を表す。Xはカルボン酸基を表す。aは0であり、bは1である。

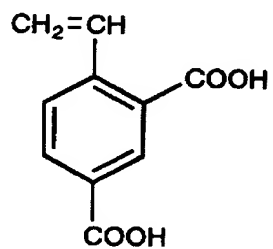
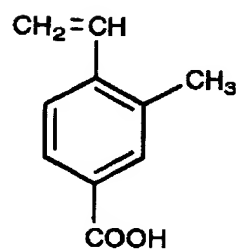
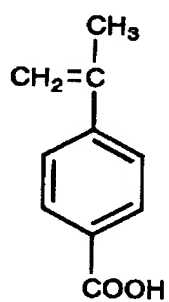
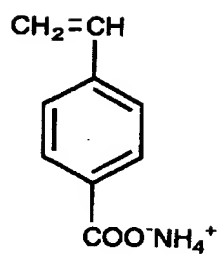
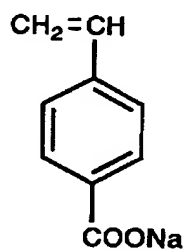
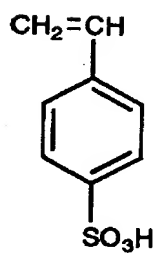
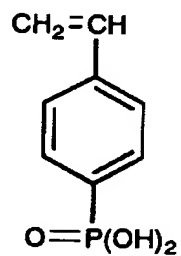
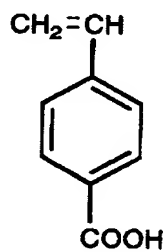
【 0 0 2 9 】

酸基を有する構成成分の具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に限定されるものではない。アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられ、さらに下記のも

のが挙げられる。

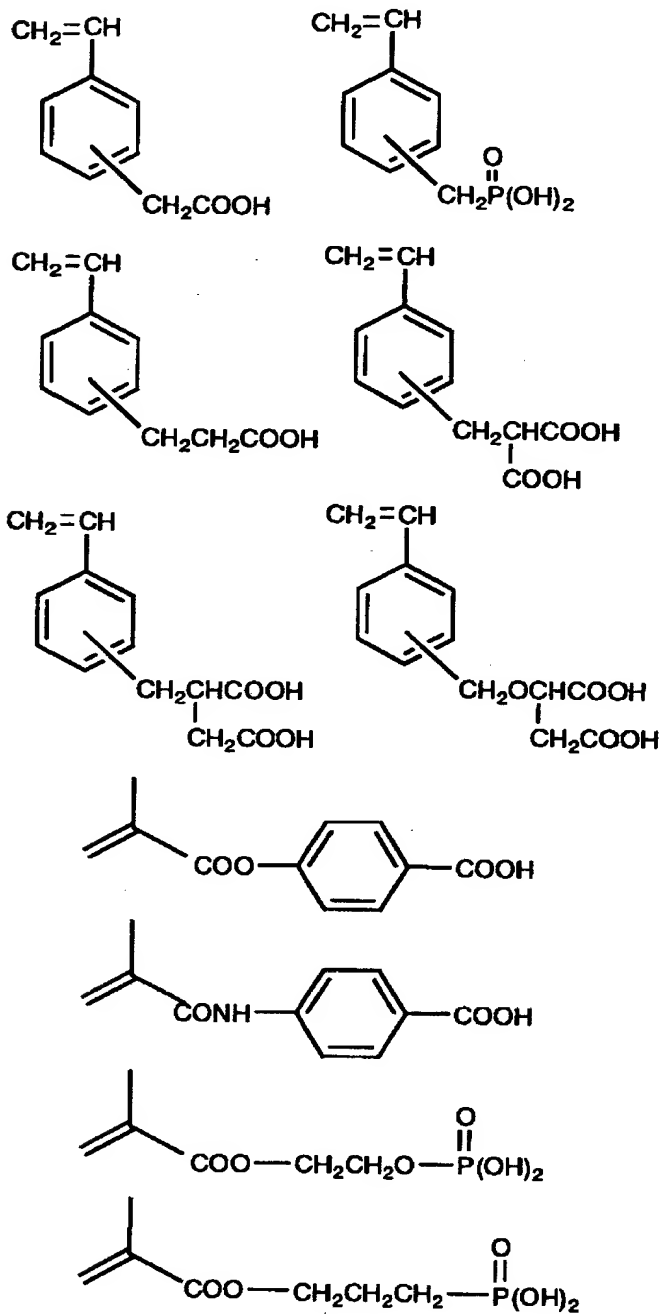
【 0 0 3 0 】

【 化 2 】



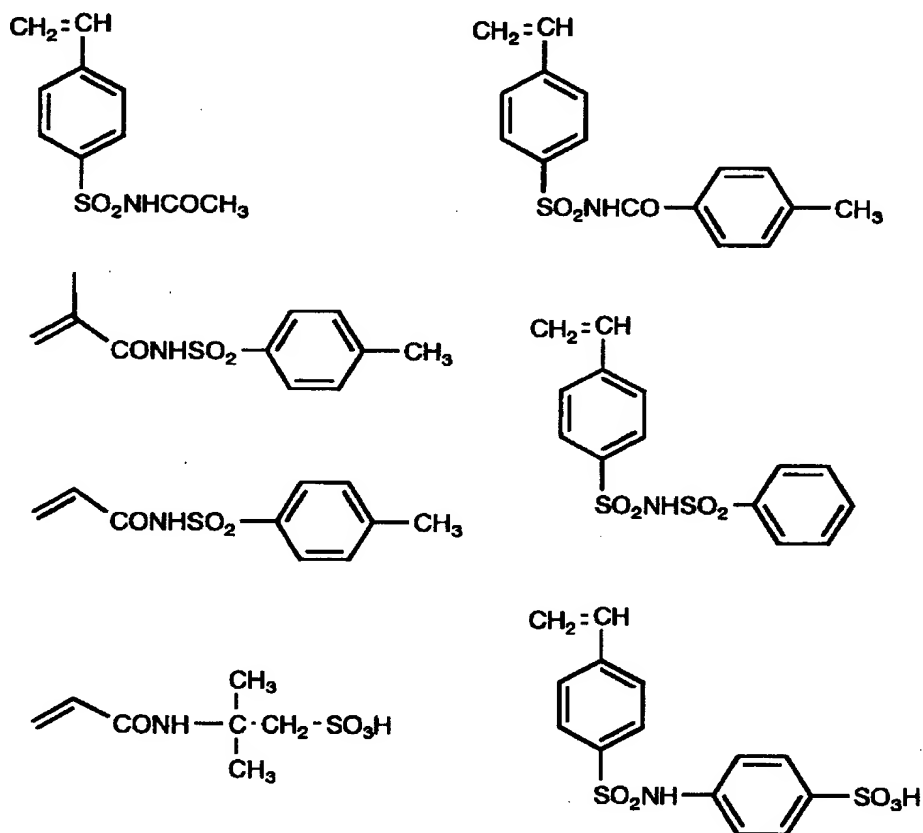
【0031】

【化3】



【0032】

【化4】



【0033】

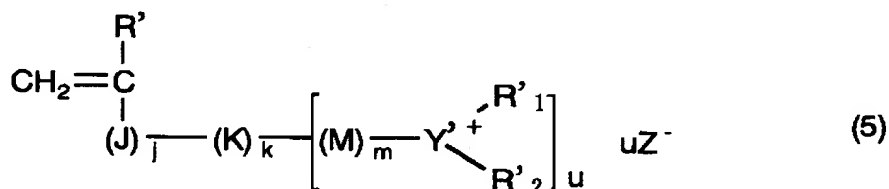
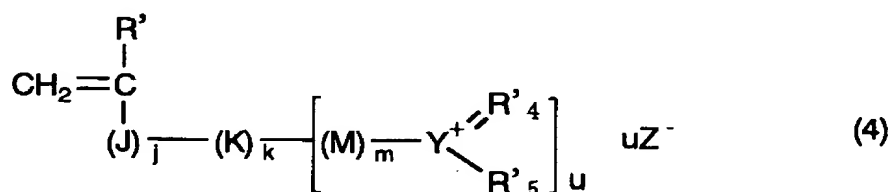
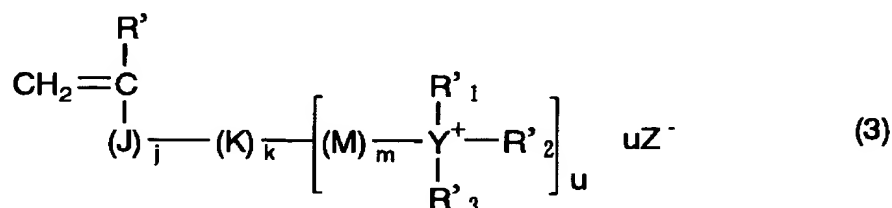
上記のような酸基を有する構成成分は、1種類あるいは2種類以上組み合わせてもよい。

また、上記中間層形成に用いられる高分子化合物の構成成分のオニウム基として好ましいものは、周期律表第V族あるいは第VI族の原子からなるオニウム基であり、より好ましくは窒素原子、リン原子あるいはイオウ原子からなるオニウム基であり、特に好ましくは窒素原子からなるオニウム基である。また、この高分子化合物は、その主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマーあるいはウレタン樹脂あるいはポリエステルあるいはポリアミドであるポリマーが好ましい。中でも、主鎖構造がアクリル樹脂やメタクリ

ル樹脂やポリスチレンのようなビニル系ポリマーがさらに好ましい。特に好ましい高分子化合物は、オニウム基を有する構成成分が下記の一般式(3)、一般式(4)あるいは一般式(5)で表される重合可能な化合物であるポリマーである。

【0034】

【化5】



【0035】

式中、Jは2価の連結基を表す。Kは芳香族基あるいは置換芳香族基を表す。Mはそれぞれ独立して2価の連結基を表す。Yは周期律表第V族の原子を表し、Y'は周期律表第VI族の原子を表す。Z⁻は対アニオンを表す。R'は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を表す。R'₁、R'₂、R'₃、R'₅はそれぞれ独立して水素原子あるいは場合によっては置換基が結合してもよいアルキル基、芳香族基、アラルキル基を表し、R'₄はアルキリジン基あるいは置換アルキリジンを表すが、R'₁とR'₂あるいはR'₄とR'₅はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

。j、k、mはそれぞれ独立して0または1を表す。uは1～3の整数を表す。

【0036】

オニウム基を有する構成成分の中でより好ましくは、Jは —COO— または —CONH— を表し、Kはフェニレン基あるいは置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基、ハロゲン原子あるいはアルキル基である。Mはアルキレン基あるいは分子式が $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}$ あるいは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}$ で表される2価の連結基を表す。ただし、ここでnは1～12の整数を表す。Yは窒素原子またはリン原子を表し、Y'はイオウ原子を表す。 Z^- はハロゲンイオン、 PF_6^- 、 BF_4^- あるいは $\text{R}'_6\text{SO}_3^-$ を表す。 R'_6 は水素原子またはアルキル基を表す。 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_5 はそれぞれ独立して水素原子あるいは場合によっては置換基が結合してもよい炭素数1～10のアルキル基、芳香族基、アラルキル基を表し、 R'_4 は炭素数1～10のアルキリジン基あるいは置換アルキリジンを表すが、 R'_1 と R'_2 あるいは R'_4 と R'_5 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。j、k、mはそれぞれ独立して0または1を表すが、jとkは同時に0ではない。

【0037】

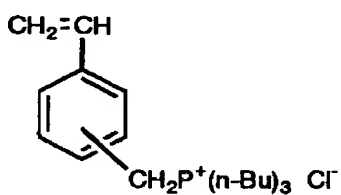
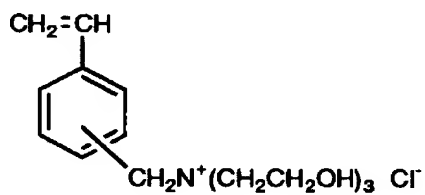
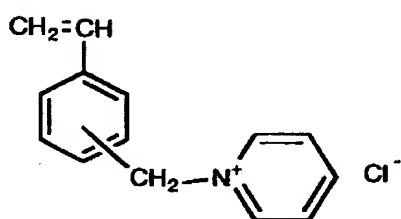
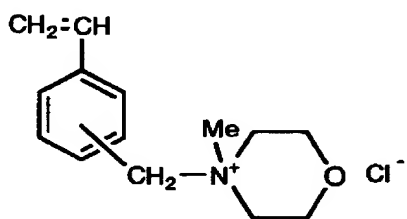
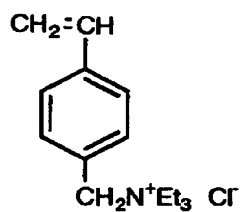
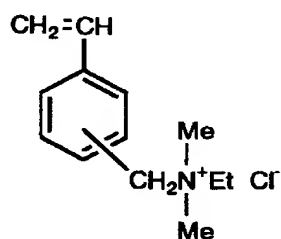
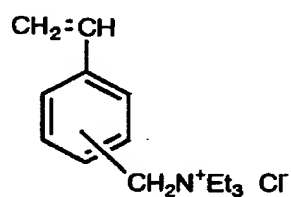
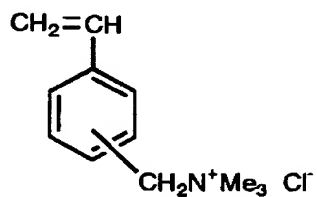
オニウム基を有する構成成分の中で特に好ましくは、Kはフェニレン基あるいは置換フェニレン基を表し、その置換基は水酸基あるいは炭素数1～3のアルキル基である。Mは炭素数1～2のアルキレン基あるいは酸素原子で連結した炭素数1～2のアルキレン基を表す。 Z^- は塩素イオンあるいは $\text{R}'_6\text{SO}_3^-$ を表す。 R'_6 は水素原子あるいはメチル基を表す。jは0であり、kは1である。

【0038】

オニウム基を有する構成成分の具体例を以下に示す。ただし、本発明はこの具体例に限定されるものではない。

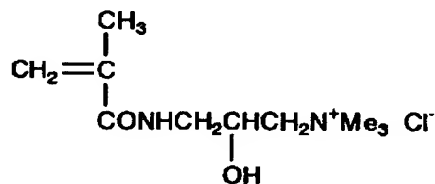
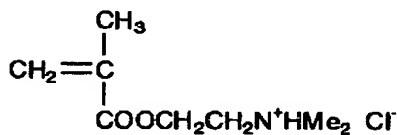
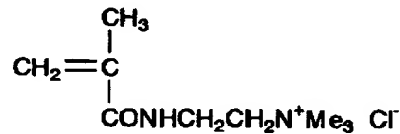
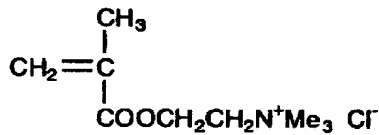
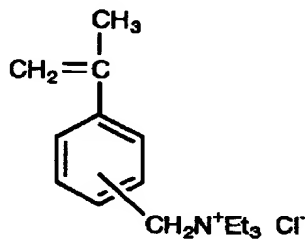
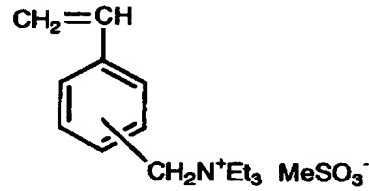
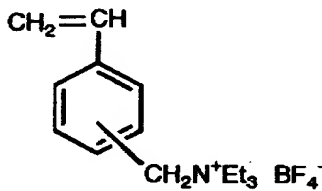
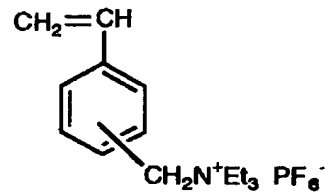
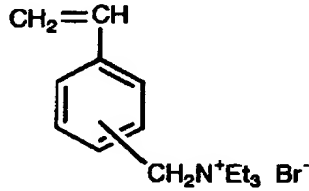
【0039】

【化6】



【0040】

【化7】



【0041】

中間層形成に用いる高分子化合物には、上記のようなオニウム基を有する構成成分を1モル%以上、好ましくは5モル%以上含むことが望ましい。オニウム基を有する構成成分が1モル%以上含まれると密着性が一層向上される。また、オニウム基を有する構成成分は1種類あるいは2種類以上組み合わせてもよい。さ

らに、中間層形成に用いる高分子化合物は、構成成分あるいは組成比あるいは分子量の異なるものを2種類以上混合して用いてもよい。

【0042】

また、この酸基と共にオニウム基をも有する高分子化合物においては、酸基を有する構成成分を20モル%以上、好ましくは40モル%以上含み、オニウム基を有する構成成分を1モル%以上、好ましくは5モル%以上含むことが望ましい。酸基を有する構成成分が20モル%以上含まれると、アルカリ現像時の溶解除去が一層促進され、また酸基とオニウム基との相乗効果により密着性がなお一層向上される。また、このオニウム基と共に酸基をも有する高分子化合物においても、構成成分あるいは組成比あるいは分子量の異なるものを2種類以上混合して用いてもよいことはいうまでもない。以下に、上記のオニウム基と共に酸基をも有する高分子化合物の代表的な例を示す。なお、ポリマー構造の組成比はモル百分率を表す。

【0043】

【化8】

代表的な高分子化合物の例

	構造	分子量 (Mw)
No.1	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{83} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{17} \text{Cl}^-$	3.2 万
No.2	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{85} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+\text{Et}_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{15} \text{Cl}^-$	2.8 万
No.3	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{73} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{O}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{27} \text{Cl}^-$	2.6 万
No.4	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{64} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{36} \text{Cl}^-$	4.1 万
No.5	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{76} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{24} \text{Cl}^-$	1.1 万
No.6	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{88} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{P}^+(\text{n-Bu})_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{12} \text{Cl}^-$	1.7 万
No.7	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{SO}_3\text{H}}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{58} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{P}^+(\text{n-Bu})_3}{\text{C}_6\text{H}_4} - \text{CH} \right)_{42} \text{Cl}^-$	3.6 万

【0044】

【化9】

	構造	分子量 (Mw)
No.8		2.2 万
No.9		4.4 万
No.10		1.9 万
No.11		2.8 万
No.12		2.8 万
No.13		2.8 万
No.14		3.4 万

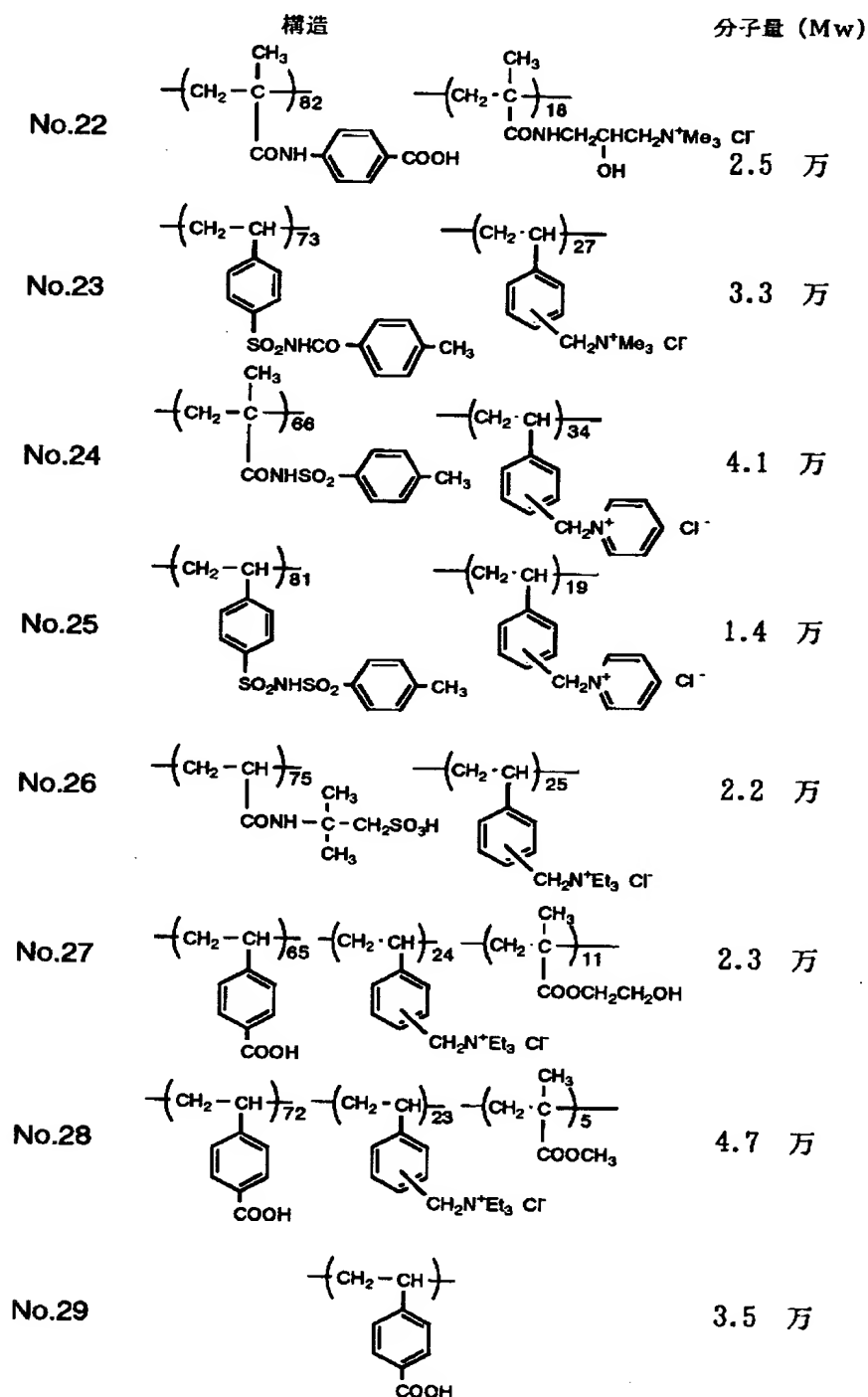
【0045】

【化10】

	構造	分子量 (Mw)
No.15		4.2 万
No.16		1.3 万
No.17		1.5 万
No.18		4.6 万
No.19		3.4 万
No.20		6.3 万
No.21		2.5 万

【0046】

【化11】



【0047】

上記のような中間層形成に用いる、酸基を有するあるいは酸基と共にオニウム基をも有する高分子化合物のいずれも、一般には、ラジカル連鎖重合法を用いて製造することができる（“Textbook of Polymer Science” 3rd ed, (1984) F.W. Billmeyer, A Wiley-Interscience Publication 参照）。また、これらの高分子化合物の分子量は広範囲であってもよいが、光散乱法を用いて測定した時、重量平均分子量（Mw）が500～2,000,000であることが好ましく、また2,000～600,000の範囲であることが更に好ましい。また、この高分子化合物中に含まれる未反応モノマー量は広範囲であってもよいが、20重量%以下であることが好ましく、また10重量%以下であることがさらに好ましい。また、酸基と共にオニウム基をも有する高分子化合物の代表的な例の一つとして上記したp-ビニル安息香酸とビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドとの共重合体（表1のNo.1）を例にとって、その合成例を示せば次のとおりである。p-ビニル安息香酸〔北興化学工業（株）製〕146.9g（0.99mol）、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド44.2g（0.21mol）および2-メトキシエタノール446gを1Lの3口フラスコに取り、窒素気流下攪拌しながら、加熱し75℃に保った。次に2,2-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2.76g（12mmol）を加え、攪拌を続けた。2時間後、2,2-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2.76g（12mmol）を追加した。更に、2時間後、2,2-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル2.76g（12mmol）を追加した。2時間攪拌した後、室温まで放冷した。この反応液を攪拌下12Lの酢酸エチル中に注いだ。析出する固体を濾取し、乾燥した。その収量は189.5gであった。得られた固体は光散乱法で分子量測定を行った結果、重量平均分子量（Mw）は3.2万であった。他の高分子化合物も同様の方法で合成できる。

【0048】

酸基とオニウム基を有する中間層は、上記した酸基を有するあるいは酸基と共にオニウム基をも有する高分子化合物（以下単に「高分子化合物」という）を、上述した亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液で処理し、さらに任意に親水化処理

したアルミニウム支持体の上に種々の方法により塗布して設けられる。中間層を設けるために一般的に採用される方法の一つは、メタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤あるいはこれら有機溶剤と水との混合溶剤に高分子化合物を溶解させた溶液をアルミニウム支持体上に塗布し、乾燥して設ける方法であり、他の一つは、メタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤あるいはこれら有機溶剤と水との混合溶剤に高分子化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム支持体を浸漬して高分子化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄し、乾燥して設ける方法である。前者の方法では、高分子化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。

【0049】

上記の高分子化合物の溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸などの無機酸、ニトロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸、フェニルホスホン酸などの有機ホスホン酸、安息香酸、クマル酸、リンゴ酸などの有機カルボン酸など種々の有機酸性物質、ナフタレンスルホンクロライド、ベンゼンスルホンクロライドなどの有機酸クロライド等によりpHを調整し、pH=0～12、より好ましくはpH=0～5、の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。高分子化合物の乾燥後の被覆量は、2～100mg/m²が適当であり、好ましくは5～50mg/m²である。上記被覆量が2mg/m²よりも少ないと、十分な効果が得られない。また、100mg/m²より多くても同様である。

また、特開平11-109637に記載の酸基とオニウム基を有する高分子化合物の中間層を設けても良い。

【0050】

また、中間層として不飽和基を有するシランカップリング剤を塗設処理しても良い。このようなシランカップリング剤の例としては、N-3-(アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、アリルジメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-ブテニルトリエトキシシラン、2-(クロロメチル)アリルトリメトキシシラン、メタクリルアミドプロピルトリエトキシシラン、N-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(メタクリロキシジメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メトキシジメチルビニルシラン、1-メトキシ-3-(トリメチルシロキシ)ブタジエン、スチリルエチルトリメトキシシラン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)-プロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、O-(ビニロキシエチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ-*t*-ブトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ジアリルアミノプロピルメトキシシランを挙げることができる。これらのうちメタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基、アリル基を含むカップリング剤が好ましいが、特に不飽和基の反応性が早いメタクリロイル基、アクリロイル基が好ましい。

【0051】

その他にも特開平 5-5 0 7 7 9 に示すゾルゲルコーティング処理、特開平 5-2 4 6 1 7 1 に示すホスホン酸類のコーティング処理、特開平 6-2 3 4 2 8 4、特開平 6-1 9 1 1 7 3 及び特開平 6-2 3 0 5 6 3 に記載のバックコート用素材をコーティングにより処理する方法、特開平 6-2 6 2 8 7 2 に示すホスホン酸類の処理、特開平 6-2 9 7 8 7 5 に示すコーティング処理、特開平 1 0-1 0 9 4 8 0 に記載の方法で陽極酸化処理する方法、特願平 1 0-2 5 2 0 7 8 号及び特願平 1 0-2 5 3 4 1 1 号に記載の浸漬処理方法等、何れの方法によっても良い。

【 0 0 5 2 】

(感光層及び感熱層)

上記の陽極酸化処理を行い、亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液で処理し、任意に中間層が設けられたアルミニウム支持体上に以下の感光層または感熱層を設ける。

【 0 0 5 3 】

(感光層)

感光層はポジ型感光層またはネガ型感光層のいずれでもよいが、本発明は珪酸塩を含む現像液が多用されているポジ型感光層において特に効果を奏するといえる。ポジ型またはネガ型感光層はポジ型またはネガ型感光性組成物を適宜溶媒等に溶解してアルミニウム支持体上に塗布等することにより設けられる。

ポジ型感光性組成物の例としては、露光前後で現像液に対する溶解性、または膨潤性が変化するものであればいずれでも使用できる。以下、代表的なポジ型感光性組成物について説明するが、これにより本発明は限定されない。

【 0 0 5 4 】

(ポジ型感光性化合物)

ポジ型感光性化合物としては、 α -キノンジアジド化合物が挙げられ、その代表例として α -ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。 α -ナフトキノンジアジド化合物としては、特公昭 4 3 - 2 8 4 0 3 号公報に記載されている 1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルであるものが好ましい。

【0055】

その他の好適な α -キノンジアジド化合物としては、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号明細書中に記載されている1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。

【0056】

その他の有用な α -ナフトキノンジアジド化合物としては、数多くの特許に報告され、知られているものが挙げられる。例えば、特開昭47-5303号、同48-63802号、同48-63803号、同48-96575号、同49-38701号、同48-13354号、特公昭37-18015号、同41-11222号、同45-9610号、同49-17481号、特開平5-11444号、特開平5-19477号、特開平5-19478号、特開平5-107755号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,544,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,227,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号等の各公報または明細書中に記載されているものを挙げることができる。

【0057】

さらにその他の α -キノンジアジド化合物としては、分子量1,000以下のポリヒドロキシ化合物と1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとの反応により得られる α -ナフトキノンジアジド化合物も使用することができる。例えば特開昭51-139402号、同58-150948号、同58-203434号、同59-165053号、同60-121445号、同60-134235号、同60-163043号、同61-118744号、同62-10645号、同62-10646号、同62-153950号、同62-178562号、同64-76047号、米国特許第3,102,809号、同第3,126,281号、同第3,130,047号、同第3,148,983号、同第3,184,310号、同第3,188,210号、同第4,639,406号等の各公報または明

細書に記載されているものを挙げることができる。

【 0 0 5 8 】

これらの α -ナフトキノンジアジド化合物を合成する際には、ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル基に対して1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドを0.2~1.2当量反応させることが好ましく、0.3~1.0当量反応させることがさらに好ましい。1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとしては、1,2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸クロリドが好ましいが、1,2-ジアゾナフトキノン-4-スルホン酸クロリドも用いることができる。また得られる α -ナフトキノンジアジド化合物は、1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル基の位置および導入量の種々異なるものの混合物となるが、ヒドロキシル基がすべて1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステルに転換された化合物がこの混合物中に占める割合（完全にエステル化された化合物の含有率）は5モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは20~99モル%である。

【 0 0 5 9 】

また、 α -ナフトキノンジアジド化合物を用いずにポジ型に作用する感光性化合物として、例えば特公昭52-2696号に記載されている α -ニトリルカルビノールエステル基を含有するポリマー化合物やピリジニウム基含有化合物（特開平4-365049号など）、ジアゾニウム基含有化合物（特開平5-249664号、特開平6-83047号、特開平6-324495号、特開平7-72621号など）も使用することができる。さらに光分解により酸を発生する化合物と（特開平4-121748号、特開平4-365043号など）、酸により解離するC-O-C基またはC-O-Si基を有する化合物との組み合わせ系も使用することができる。例えば光分解により酸を発生する化合物とアセタールまたはO、N-アセタール化合物との組み合わせ（特開昭48-89003号など）、オルトエステルまたはアミドアセタール化合物との組み合わせ（特開昭51-120714号など）、主鎖にアセタールまたはケタール基を有するポリマーとの組み合わせ（特開昭53-133429号など）、エノールエーテル化合物との組み合わせ（特開昭55-12995号、特開平4-19748号、特開平6-23

0574号など)、N-アシルイミノ炭素化合物との組み合わせ(特開昭55-126236号など)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組み合わせ(特開昭56-17345号など)、シリルエステル基を有するポリマーとの組み合わせ(特開昭60-10247号など)、およびシリルエーテル化合物との組み合わせ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号、特開昭63-236028号、特開昭63-236029号、特開昭63-276046号など)等が挙げられる。感光性組成物中に占めるこれらのポジ型に作用する感光性化合物(上記のような組み合わせを含む)の量は10~50質量%が適当であり、より好ましくは15~40質量%である。

【0060】

(結合剤)

o-キノンジアジド化合物は単独でも感光層を構成し得るが、結合剤(バインダー)としてのアルカリ水に可溶性樹脂と共に使用することが好ましい。このようなアルカリ水に可溶性の樹脂としては、この性質を有するノボラック樹脂があり、たとえばフェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-、p-、o-またはm-/p-/o-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂などのクレゾールホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。これらのアルカリ性可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が500~100,000のものが好ましい。その他、レゾール型のフェノール樹脂類も好適に用いられ、フェノール/クレゾール(m-、p-、o-またはm-/p-/o-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂が好ましく、特に特開昭61-217034号公報に記載されているフェノール樹脂類が好ましい。

【0061】

また、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号公報に記載のスルホンアミド基を有するビニル樹脂やウレタン樹脂、特開平7-28244

号、特開平7-36184号、特開平7-36185号、特開平7-248628号、特開平7-261394号、特開平7-333839号公報などに記載の構造単位を有するビニル樹脂など種々のアルカリ可溶性の高分子化合物を含有させることができる。特にビニル樹脂においては、以下に示す(1)～(4)のアルカリ可溶性基含有モノマーから選ばれる少なくとも1種を重合成分として有する皮膜形成性樹脂が好ましい。

【0062】

(1) N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-、m-またはp-ヒドロキシスチレン、o-またはm-ブロモ-p-ヒドロキシスチレン、o-またはm-クロル-p-ヒドロキシスチレン、o-、m-またはp-ヒドロキシフェニルアクリレートまたはメタクリレート等の芳香族水酸基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類およびヒドロキシスチレン類、(2) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびそのハーフエステル、イタコン酸、無水イタコン酸およびそのハーフエステルなどの不飽和カルボン酸、

【0063】

(3) N-(o-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]アクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N-(o-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(m-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-[1-(3-アミノスルホニル)ナフチル]メタクリルアミド、N-(2-アミノスルホニルエチル)メタクリルアミドなどのメタクリルアミド類、また、o-アミノスルホニルフェニルアクリレート、m-アミノスルホニルフェニルアクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)アクリレートなどのアクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、o-アミノスルホニルフェニル

メタクリレート、*m*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、*p*-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、1-(3-アミノスルホニルフェニルナフチル)メタクリレートなどのメタクリル酸エステル類などの不飽和スルホンアミド、(4) トシルアクリルアミドのように置換基があってもよいフェニルスルホンアクリルアミド、およびトシルメタクリルアミドのような置換基があってもよいフェニルスルホニルメタクリルアミド。

【0064】

さらに、これらのアルカリ可溶性基含有モノマーの他に以下に記す(5)～(14)のモノマーを共重合した皮膜形成性樹脂が好適に用いられる。(5) 脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート、(6) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレートなどの(置換)アクリル酸エステル、(7) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの(置換)メタクリル酸エステル、

【0065】

(8) アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、*N*-ヘキシルアクリルアミド、*N*-ヘキシルメタクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルメタクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-フェニルメタクリルアミド、*N*-ベンジルアクリ

ルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミドおよびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、(9) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、

【0066】

(10) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類、(11) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、(12) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどのビニルケトン類、(13) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン類、(14) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど。

【0067】

これらのアルカリ可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が500~500,000のものが好ましい。このようなアルカリ可溶性高分子化合物は1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。また、かかる高分子化合物の感光性組成物中に占める割合は、80質量%以下が適当であり、好ましくは30~80質量%、より好ましくは50~70質量%である。この範囲であると現像性および耐刷性の点で好ましい。

【0068】

さらに、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物あるいはこれらの縮合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（例えば特開昭61-243446号に記載のもの）を併用

することは画像の感脂性を向上させる上で好ましい。

【0069】

（現像促進剤）

感光性組成物中には、感度アップおよび現像性の向上のために環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類を添加することが好ましい。環状酸無水物類としては、米国特許4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。さらに、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキセン-2,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0070】

（現像安定剤）

また、感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性（いわゆる現像許容性）を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平4-68355

号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどが挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）およびアルキルイミダゾリン系（例えば、商品名レボン15、三洋化成（株）製）などが挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。

【0071】

（焼き出し剤、染料、その他）

感光性組成物中には、露光後直ちに可視像を得るための焼出し剤、画像着色剤としての染料やその他のフィラーなどを加えることができる。染料としては、特開平5-313359号公報に記載の塩基性染料骨格を有するカチオンと、スルホン酸基を唯一の交換基として有し、1～3個の水酸基を有する炭素数10以上の有機アニオンとの塩からなる塩基性染料をあげることができる。添加量は、全感光性組成物の0.2～5質量%である。

【0072】

また、上記特開平5-313359号公報に記載の染料と相互作用して色調を変えさせる光分解物を発生させる化合物、例えば特開昭50-36209号（米国特許3,969,118号）に記載のo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイド、特開昭53-36223号（米国特許4,160,671号）に記載のトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチルトリシジン、特開昭55-62444号（米国特許2,038,801号）に記載の種々のo-ナフトキノンジアジド化合物、特開昭55-77742号（米国特許4,279,982号）に記

載の 2-トリハロメチル-5-アリール 1,3,4-オキサジアゾール化合物などを添加することができる。これらの化合物は単独または混合し使用することができる。これらの化合物のうち 400 nm に吸収を有する化合物を先の黄色染料として用いてもよい。

【0073】

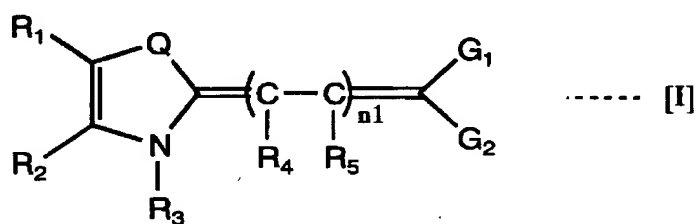
画像の着色剤として前記上記特開平 5-313359 号公報に記載の染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて好適な染料として油溶性染料および塩基染料を挙げることができる。具体的には、オイルグリーン BG、オイルブルー BOS、オイルブルー #603、(以上、オリエント化学工業株式会社製)、ビクトリアピュアブルー BOH、ビクトリアピュアブルー NAPS、エチルバイオレット 6HNAPS (以上、保土谷化学工業(株)製)、ローダミン B (C145170B)、マラカイトグリーン (C142000)、メチレンブルー (C152015) 等を挙げることができる。

【0074】

また、感光性組成物中には、下記一般式 [I]、[II] あるいは [III] で表わされ、417 nm の吸光度が 436 nm の吸光度の 70% 以上である黄色系染料を添加することができる。

【0075】

【化 12】



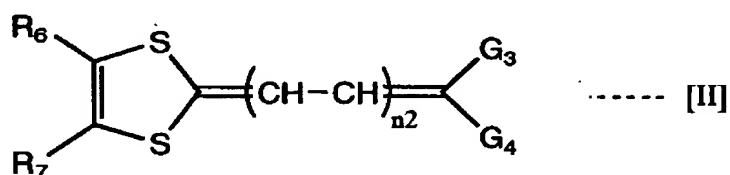
【0076】

式 [I] 中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1~10 のアルキル基、アリール基またはアルケニル基を示す。また R^1 と R^2 は環を形成してもよい。 R^3 、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1~10 のアルキル基

を示す。 G^1 、 G^2 はそれぞれ独立にアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはフルオロアルキルスルホニル基を示す。また G^1 と G^2 は環を形成してもよい。さらに R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 G^1 、 G^2 のうち1つ以上に1つ以上のスルホン酸基、カルボキシ基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基、またはその金属塩、無機または有機アンモニウム塩を有する。 Q はO、S、NR (R は水素原子もしくはアルキル基またはアリール基)、Se、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH=CH-$ より選ばれる2価原子団を示し、 n_1 は0または1を示す。

【0077】

【化13】



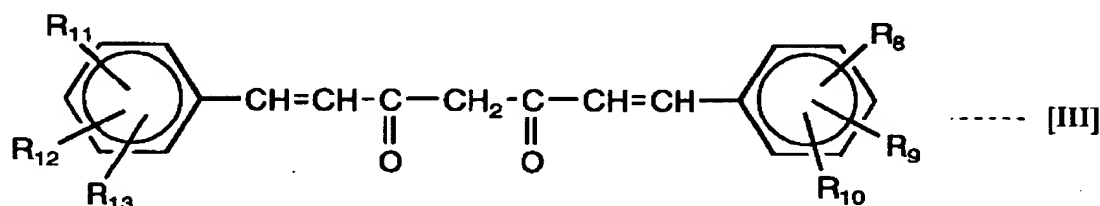
【0078】

式〔II〕中、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヘテロ環基、置換ヘテロ環基、アリル基または置換アリル基を表わし、また、 R^6 と R^7 とは共にそれが結合している炭素原子と共に環を形成しても良い。 n_2 は0、1または2を表わす。 G^3 および G^4 はそれぞれ独立に、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換アリールオキシカルボニル基、アシル基、置換アシル基、アリールカルボニル基、置換アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、フルオロアルキルスルホニル基を表わす。ただし、 G^3 と G^4 が同時に水素原子となることはない。また、 G^3 と G^4 とはそれが結合している炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成しても良い。さらに R^6 、 R^7 、 G^3 、 G^4 のうち

1つ以上に1つ以上のスルホン酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、イミド基、N-スルホニルアミド基、フェノール性水酸基、スルホンイミド基、またはその金属塩、無機または有機アンモニウム塩を有する。

【0079】

【化14】



【0080】

式〔III〕中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ同じでも異なってもよく水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、クロル基、ブロモ基を表わす。

【0081】

(ネガ型感光性組成物)

また、ネガ型感光性組成物の例としては、特開平10-020506号公報、に記載されるものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0082】

(感光層の形成、その他)

感光層は、上記の各感光性組成物の成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布することによって得られる。ここで使用する溶媒としては、γ-ブチロラクトン、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、

ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、水、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフルフリルアルコール、アセトン、ジアセトンアルコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどがあり、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用できる。そして、溶液中の感光性組成物成分の濃度（固形分）は、2～50質量%が適当である。塗布量としては $0.5\text{ g/m}^2 \sim 4.0\text{ g/m}^2$ が好ましい。 0.5 g/m^2 よりも少ないと耐刷性が劣化する。 4.0 g/m^2 よりも多いと耐刷性は向上するが、感度が低下してしまう。また、感光性組成物溶液の支持体上への塗布等感光層の形成方法は、従来から知られた種々の方法によることができる。

【0083】

感光性組成物中には、塗布法を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の0.01～1質量%であり、さらに好ましくは0.05～0.5質量%である。以上のようにして得られた平版印刷版では、原画フィルムに対して忠実な印刷物を得ることができるが、焼ボケおよび印刷物のがさつき感が悪い。焼ボケを改良する方法としてこのようにして設けられた感光層の表面を凹凸にする方法がある。例えば特開昭61-258255号公報に記載されているように感光組成物溶液中に数 μm の粒子を添加し、それを塗布する方法があるが、この方法では焼ボケの改良効果も小さくかつがさつき感は全く改良されない。

【0084】

（感熱層）

本発明の方法において使用される感熱層としては、公知の種々のポジ型及びネガ型感熱性画像形成組成物を用いることができる。

感熱性画像形成組成物としては、例えば、特開平9-87245、特開平9-43845、特開平7-306528、特願平10-229099、に記載のものが挙げられる。以下に感熱性画像形成組成物についてさらに詳細に例示するが、これらには限定されない。

【0085】

(感熱性画像形成組成物)

ポジ型感熱性画像形成組成物は通常、(A) 赤外線吸収剤を有し、さらに少なくとも(B) アルカリ可溶性高分子化合物、(C) アルカリ可溶性高分子化合物と相溶させて該アルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物を含有して構成される。

また、ネガ型の平版印刷用原版の場合には、露光部が硬化して画像部となるため、画像形成層にさらに(D) 熱により酸を発生する化合物と、(E) 酸により架橋する架橋剤とを含有して構成される。以下に、各構成成分について簡単に説明する。

【 0 0 8 6 】

- (A) 赤外線吸収剤 -

赤外線吸収剤(以下、「(A) 成分」ということがある。)は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有する。

使用可能な赤外線吸収剤としては、波長 7 0 0 nm 以上の領域に、好ましくは波長 7 5 0 nm ~ 1 2 0 0 nm の波長領域に赤外線を高効率に吸収しうる染料又は顔料が好ましく、波長 7 6 0 nm ~ 1 2 0 0 nm の領域に吸収極大を有する染料又は顔料がより好ましい。

【 0 0 8 7 】

前記染料材としては、市販の染料又は文献(例えば、「染料便覧」、有機合成化学協会編集、昭和 4 5 年刊)に記載の公知のものが挙げられ、例えば、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノ染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

中でも、例えば、特開昭 5 8 - 1 2 5 2 4 6 号、特開昭 5 9 - 8 4 3 5 6 号、特開昭 5 9 - 2 0 2 8 2 9 号、特開昭 6 0 - 7 8 7 8 7 号等に記載のシアニン染料、特開昭 5 8 - 1 7 3 6 9 6 号、特開昭 5 8 - 1 8 1 6 9 0 号、特開昭 5 8 -

194595号等に記載のメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載のナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載のスクワリリウム色素、英国特許434,875号明細書に記載のシアニン染料、米国特許5,380,635号明細書に記載のジヒドロペリミジンスクアリリウム染料等が好適に挙げられる。

【0089】

また、米国特許第5,156,938号明細書に記載の近赤外吸収増感剤も好ましく、米国特許第3,881,924号明細書に記載の置換されたアリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645（米国特許第4,327,169号明細書）に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載のピリリウム系化合物、特開昭59-216146号に記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号明細書に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等、特公平5-13514号、同5-19702号に記載のピリリウム化合物、市販品としては、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125、Epolight IV-62A（エポリン社製）等も好ましい。

【0090】

さらに、米国特許第4,756,993号明細書に記載の式（I）、（II）で表される近赤外線吸収染料も好適なものとして挙げることができる。

上記のうち、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体がより好ましい。

【0091】

前記顔料としては、市販の顔料又はカラーインデックス（C.I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編）、1977年刊、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）に記載の顔料が挙げられ、たとえば、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料

、その他ポリマー結合色素が挙げられる。

【0092】

具体的には、例えば、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシナニン系顔料、アントラキノ系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が挙げられる。

中でも、カーボンブラックが好ましい。

【0093】

前記顔料は、表面処理をせずに用いてもよいし、表面処理を施した後に用いてもよい。

表面処理の方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が挙げられる。これらの表面処理の方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0094】

前記顔料の粒径としては、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ が最も好ましい。

前記粒径が、 $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、感光層塗布液等の分散液を調製したときの分散物の安定性が劣化することがあり、 $10\mu\text{m}$ を超えると、画像形成層の均一性が悪化することがある。

【0095】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に汎用の分散機等、公知の分散技術から適宜選択することができる。

前記分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイド

ミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。その詳細については、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0096】

前記染料又は顔料の含有量としては、画像形成層の全固形分質量に対して0.01~50質量%が好ましく、0.1~10質量%がより好ましく、さらに染料の場合には、0.5~10質量%が最も好ましく、顔料の場合には、3.1~10質量%が最も好ましい。

前記含有量が0.01質量%未満であると、感度が低くなることがあり、50質量%を超えると、画像形成層の均一性が低下し、その耐久性が劣化することがある。

【0097】

前記染料又は顔料は、他の成分と同一層に添加してもよいし、別の層を設けてそこに添加してもよい。別の層とする場合は、後述の(C)成分を含有する層に隣接する層に添加することが好ましい。

また、染料又は顔料と、アルカリ可溶性高分子化合物とは同一の層に含有することが好ましいが、別の層にそれぞれ含有させても構わない。

【0098】

—(B)アルカリ可溶性高分子化合物—

使用可能なアルカリ可溶性高分子化合物(以下、「(B)成分」ということがある。)としては、下記(1)~(3)の酸性基を主鎖及び/又は側鎖の構造中に有するアルカリ水可溶性の高分子化合物を用いることができる。

(1) フェノール基 ($-Ar-OH$)

(2) スルホンアミド基 ($-SO_2NH-R$)

(3) 置換スルホンアミド系酸基(以下、「活性イミド基」という。)

$[-SO_2NHCOR, -SO_2NH-SO_2R, -CONH-SO_2R]$

前記(1)~(3)中、Arは置換基を有していてもよい2価のアリール連結基を表し、Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

以下に、その具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0099】

(1) フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体、*m*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、*p*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、*m*-/*p*-混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮重合体、フェノールとクレゾール (*m*-、*p*-又は *m*-/*p*-混合のいずれでもよい。) とホルムアルデヒドとの縮重合体等のノボラック樹脂又はピロガロールとアセトンとの縮重合体を挙げることができる。さらに、フェノール基を側鎖に有するモノマーを重合させた高分子化合物を挙げることができる。

【0100】

側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは、該重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

フェノール基を側鎖に有するモノマーとしては、フェノール基を側鎖に有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0101】

具体的には、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*o*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、

2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に挙げることができる。

【0102】

前記フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子化合物の質量平均分子量としては、 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^5$ のものが、数平均分子量としては、 $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$ のものが、画像形成性の点で好ましい。

【0103】

また、フェノール基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、単独での使用のみならず、2種類以上を組合わせて使用してもよい。組合わせる場合には、米国特許第4123279号明細書に記載されているような、 α -ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体や、 α -オクチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

これらの縮重合体も、質量平均分子量が $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^5$ のもの、数平均分子量が $2.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5$ のものが好ましい。

【0104】

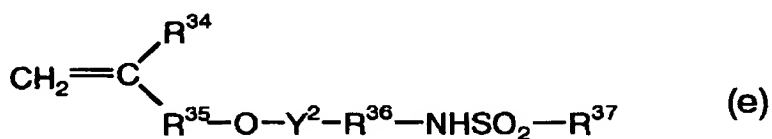
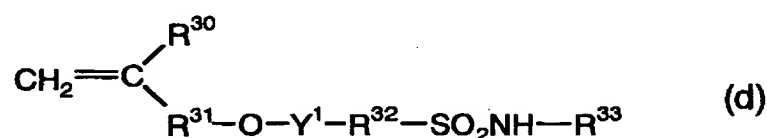
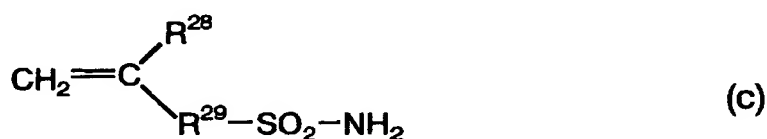
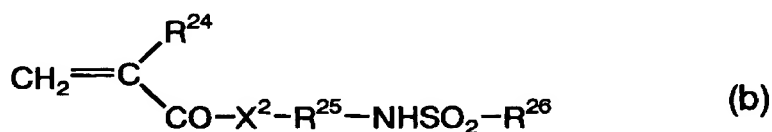
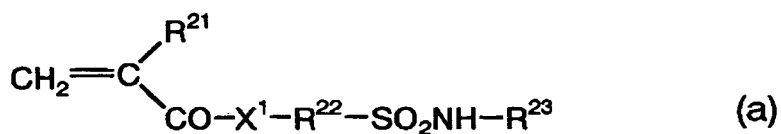
(2) スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、スルホンアミド基を有する化合物を主たるモノマー構成単位とする重合体、即ち、単独重合体又は前記モノマー構成単位に他の重合性モノマーを共重合させた共重合体を挙げることができる。

スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基 $-\text{SO}_2-\text{NH}-$ と、重合可能な不飽和結合とを、それぞれ1以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。中でも、アクリロイル基、アリル基又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基と、を有する低分子化合物が好ましい。

前記低分子化合物としては、例えば、下記一般式(a)～(e)で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0105】

【化15】



【0106】

式中、 X^1 、 X^2 は、それぞれ独立に酸素原子又は NR^{27} を表す。 R^{21} 、 R^{24} は、それぞれ独立に水素原子又は CH_3 を表す。 R^{22} 、 R^{25} 、 R^{29} 、 R^{32} 、 R^{36} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^{23} 、 R^{27} 、 R^{33} は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 R^{26} 、 R^{37} は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R^{28} 、 R^{30} 、 R^{34} は、それぞれ独立に水素原子又は CH_3 を表す。 R^{31} 、 R^{35} は、それぞれ独立に単結

合又は置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 、 Y^2 はそれぞれ独立に単結合又はCOを表す。

【0107】

中でもm-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

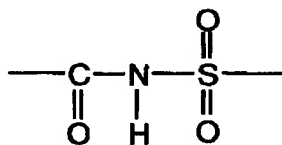
【0108】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、例えば、活性イミド基を有する化合物を主たるモノマー構成単位とする重合体を挙げることができる。

活性イミド基を有する化合物を主たるモノマー構成単位とする重合体としては、1分子中に、下記式で表される活性イミド基と、重合可能な不飽和結合とをそれぞれ1以上有する低分子化合物からなるモノマーを単独重合、或いは、該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を挙げることができる。

【0109】

【化16】



【0110】

このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に挙げることができる。

【0111】

さらに、上記のほか、前記フェノール基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのう

ちいずれか2種類以上を重合させた高分子化合物、或いは、これら2種以上の重合性モノマーにさらに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物も好適に挙げられる。

【0112】

フェノール基を有する重合性モノマー(M1)に、スルホンアミド基を有する重合性モノマー(M2)及び／又は活性イミド基を有する重合性モノマー(M3)を共重合させる場合の配合比(M1:M2及び／又はM3;質量比)としては、50:50~5:95が好ましく、40:60~10:90がより好ましい。

【0113】

アルカリ可溶性高分子化合物が、前記酸性基(1)~(3)より選ばれるいずれかを有するモノマー構成単位と、他の重合性モノマーの構成単位とから構成される共重合体である場合、該共重合体中に、前記酸性基(1)~(3)より選ばれるいずれかを有するモノマー構成単位を10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むことがより好ましい。

前記モノマー構成単位の含有量が、10モル%未満であると、十分なアルカリ可溶性が得られずに、現像ラチチュードが狭くなることがある。

【0114】

前記共重合体の合成方法としては、従来より公知のグラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0115】

前記酸性基(1)~(3)より選ばれるいずれかを有するモノマーを構成単位とする重合性モノマーと共重合させる。他の重合性モノマーとしては、例えば、下記(a)~(1)に挙げるモノマーを挙げるができるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0116】

(a) 2-ヒドロキエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類

(b) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル

酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(c) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

【0117】

(d) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド、又はメタクリルアミド。

(e) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(f) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(g) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等とスチレン類。

【0118】

(h) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(i) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(j) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(k) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリ

ルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(1) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0119】

前記アルカリ水可溶性高分子化合物としては、単独重合体、共重合体に関わらず、膜強度の点で、質量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましく、質量平均分子量が5000~300000、数平均分子量が800~250000であり、分散度(質量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のものがより好ましい。

また、前記アルカリ可溶性高分子化合物が、フェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールホルムアルデヒド樹脂等である場合には、質量平均分子量が500~20000であって、数平均分子量が200~10000のものが好ましい。

【0120】

前記アルカリ水可溶性高分子化合物の含有量としては、画像形成層の全固形分質量に対して30~99質量%が好ましく、40~95質量%がより好ましく、50~90質量%が最も好ましい。

前記含有量が、30質量%未満であると、画像形成層の耐久性が低下することがあり、99質量%を越えると、感度、耐久性が低下することがある。

また、前記高分子化合物は、1種類のみを用いても、2種類以上を組合わせて用いてもよい。

【0121】

—(C) 前記アルカリ可溶性高分子化合物と相溶させて該アルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物—

この(C)成分は、分子内に存在する水素結合性の官能基の働きにより、前記(B)アルカリ可溶性高分子化合物との相溶性が良好であり、均一な画像形成層用塗布液を形成しうるとともに、アルカリ可溶性高分子化合物との相互作用により、該アルカリ可溶性高分子化合物のアルカリ可溶性を抑制する機能(溶解性抑

制作用)を有する化合物を指す。

【0122】

また、加熱によりアルカリ可溶性高分子化合物に対する前記溶解性抑制作用は消滅するが、この赤外線吸収剤自体が加熱により分解する化合物である場合には、分解に十分なエネルギーが、レーザー出力や照射時間等の諸条件により付与されないと、アルカリ可溶性高分子化合物の溶解性抑制作用を十分に低下させることができず、感度が低下するおそれがある。このため、(C)成分の熱分解温度としては、150°C以上が好ましい。

【0123】

(C)成分としては、前記(B)アルカリ可溶性高分子化合物との相互作用を考慮して、例えば、スルホン化合物、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミド化合物等の前記アルカリ可溶性高分子化合物と相互作用しうる化合物の中から適宜選択することができる。

特に、例えば、前記(B)成分として、ノボラック樹脂を単独で用いる場合には、後述する「(A+C)成分」が好ましく、以下に例示するシアニン染料A等がより好ましい。(A+C)成分については後述する。

【0124】

(C)成分と前記(B)アルカリ可溶性高分子化合物との配合比(C/B)としては、一般に1/99~25/75が好ましい。

前記混合比が、1/99未満、即ち、(C)成分が少なすぎると、アルカリ可溶性高分子化合物との相互作用が不十分となり、アルカリ可溶性を低下させることができず、良好に画像形成することができないことがあり、25/75を超える、即ち、(C)成分が多すぎると、相互作用が過大となり、感度が著しく低下することがある。

【0125】

— (A+C)成分 —

前記(A)成分及び(C)成分に代えて、これら双方の特性を有する化合物((A+C)成分)を用いることができる。

前記(A+C)成分は、光を吸収して熱を発生する性質(即ち、(A)成分の

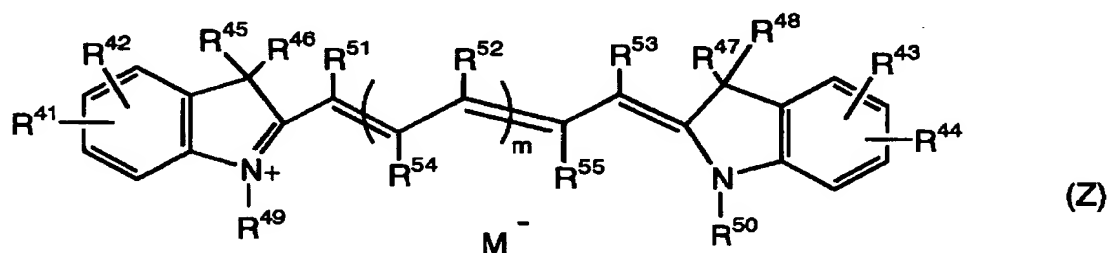
特性)を有し、しかも700~1200nmの波長領域に吸収域を持つと共に、さらにアルカリ可溶性高分子化合物と良好に相溶しうる塩基性染料である。

(A+C)成分は、その分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ可溶性高分子化合物と相互作用する基を有する(即ち、(C)成分の特性)ため、前記高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ可溶性を抑制することができる。

前記(A+C)成分としては、例えば、下記一般式(Z)で表される化合物を挙げることができる。

【0126】

【化17】



【0127】

前記一般式(Z)中、 $R^{41} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、 R^{41} と R^{42} 、 R^{43} と R^{44} はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。

$R^{41} \sim R^{44}$ としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0128】

式中、 $R^{45} \sim R^{50}$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基を表し、前記 $R^{45} \sim R^{50}$ としては、例えば、メチル基、エチル基

、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0129】

式中、 $R^{51} \sim R^{53}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、前記 R^{52} は、前記 R^{51} 又は R^{53} と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R^{52} 同士が結合して環構造を形成していてもよい。

前記 $R^{51} \sim R^{53}$ としては、例えば、塩素原子、シクロヘキシル基、 R^{52} 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

また、 m は1～8の整数を表し、中でも1～3が好ましい。

【0130】

式中、 $R^{54} \sim R^{55}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、前記 R^{54} は、 R^{55} と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R^{54} 同士が結合して環構造を形成していてもよい。

前記 $R^{54} \sim R^{55}$ としては、例えば、塩素原子、シクロヘキシル基、 R^{54} 同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられ、これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

また、 m は、1～8の整数を表し、中でも、1～3が好ましい。

【0131】

式中、 M^- は、アニオンを表し、例えば、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ

化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-オ-トルエン
スルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,
4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-
クロロベンゼンスルホン酸、3-ブromoベンゼンスルホン酸、2-フルオロカブ
リルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5
-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスル
ホン酸及びパラトルエンスルホン酸等が挙げられる。

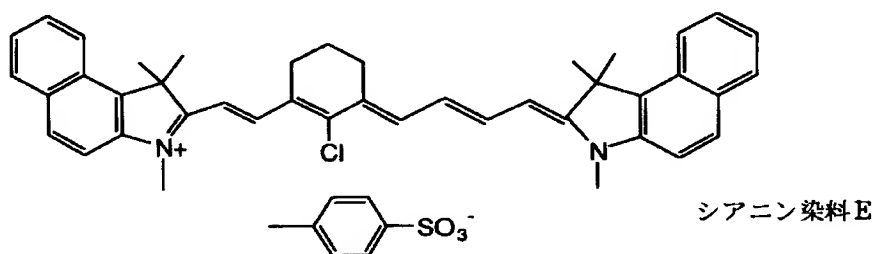
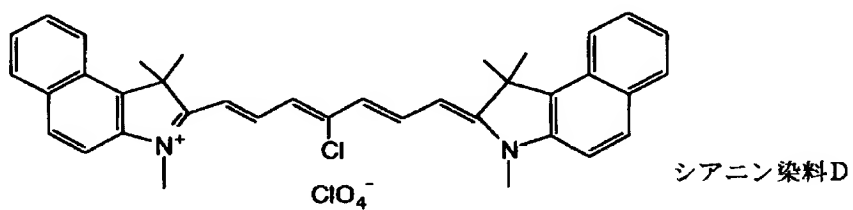
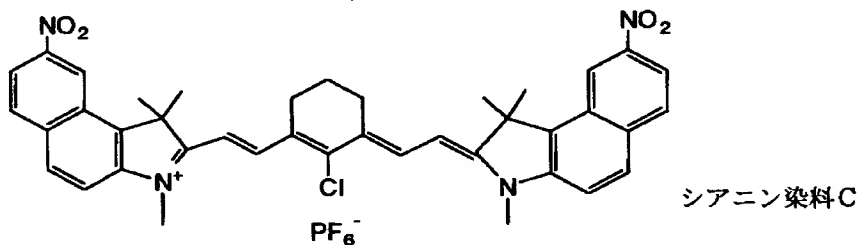
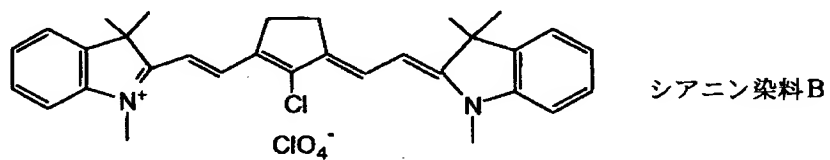
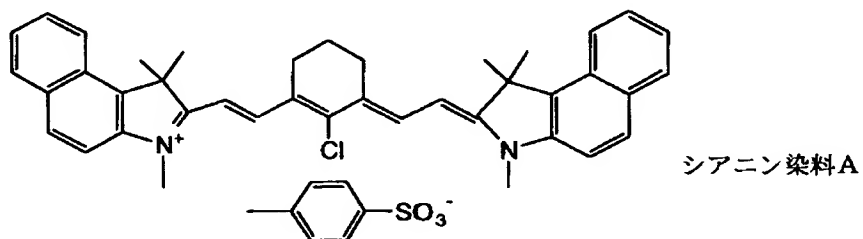
中でも、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、2,5-
ジメチルベンゼンスルホン酸等のアルキル芳香族スルホン酸が好ましい。

【0132】

前記一般式(Z)で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物
であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、これらに限られ
るものではない。

【0133】

【化18】



【0134】

上述の（A）成分及び（C）成分に代えて、これら双方の特性を有する前記（

A+C)成分を用いる場合、該(A+C)成分と前記(B)成分との使用量比〔(A+C)/(B)〕としては、1/99~30/70が好ましく、1/99~25/75がより好ましい。

【0135】

以下は、ネガ型感熱性画像形成組成物の成分である。

— (D) 熱により酸を発生する化合物 —

画像形成材料がネガ型の場合、加熱時に酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」という。）を併用する。この酸発生剤は、100℃以上に加熱することにより分解して酸を発生する化合物を増す。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等のpKaが2以下の強酸であることが好ましい。

前記酸発生剤としては、特願平11-66733号に記載のものが挙げられる。

【0136】

前記酸発生剤の添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対し0.01~50質量%が好ましく、0.1~40質量%がより好ましく、0.5~30質量%が最も好ましい。

【0137】

— (E) 酸により架橋する架橋剤 —

平版印刷用原版がネガ型である場合、酸により架橋する架橋剤（以下、単に「架橋剤」という場合がある。）を併用する。

前記架橋剤としては、以下のものを挙げることができる。

- (i) アルコキシメチル基又はヒドロキシメチル基で置換された芳香族化合物
- (ii) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基又はN-アシルオキシメチル基を有する化合物
- (iii) エポキシ化合物

さらに、特開平11-254850号に記載のものやフェノール誘導体等も挙げることができる。

【0138】

前記架橋剤の添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対し5~80質量

%が好ましく、10～75質量%がより好ましく、20～70質量%が最も好ましい。

前記フェノール誘導体を架橋剤として使用する場合、該フェノール誘導体の添加量としては、画像形成材料の全固形分質量に対し5～70質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。

上記の各種化合物の詳細については、特願平11-66733号に記載されている。

【0139】

—(その他の成分)—

アルカリ現像処理液を適用するのに好適な平版印刷用原版の画像形成層には、必要に応じて、さらに種々の添加剤を添加することができる。

例えば、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類、スルホニル化合物類等の公知の添加剤を併用することもできる。

前記他の環状酸無水物、フェノール類、有機酸類又はスルホニル化合物類の添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対し、0.05～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましく、0.1～10質量%が最も好ましい。

【0140】

また、現像条件に対する処理性の安定性を拡げる目的で、特開昭62-251740号公報、特開平3-208514号公報等に記載の非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号公報等に記載の両性界面活性剤を添加することができる。

前記非イオン界面活性剤又は両性界面活性剤の使用量としては、画像形成層の全固形分質量に対し、0.05～15質量%が好ましく、0.1質量%がより好ましい。

【0141】

前記画像形成層には、露光による加熱後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤や画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

前記焼き出し剤としては、例えば、露光による加熱によって酸を発生する化合物と塩を形成しうる有機染料との組合せが挙げられる。

具体的には、特開昭50-36209号、特開昭53-8128号の各公報に記載の、 α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料との組合せ、特開昭53-36223号、特開昭54-74728号、特開昭60-3626号、特開昭61-143748号、特開昭61-151644号及び特開昭63-58440号の各公報に記載の、トリハロメチル化合物と塩形成性有機染料との組合せ、が挙げられる。

前記トリハロメチル化合物として、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物があり、いずれも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

前記画像着色剤としては、例えば、前記塩形成性有機染料以外に、他の染料を用いることができ、例えば、油溶性染料、塩基性染料が好適に挙げられる。

【0142】

具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（C.I.42555）、メチルバイオレット（C.I.42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（C.I.145170B）、マラカイトグリーン（C.I.42000）、メチレンブルー（C.I.52015）等を挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載の染料は、特に好ましい。

前記各種染料の添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対し、0.01～10質量%が好ましく、0.1～3質量%がより好ましい。

【0143】

また、必要に応じて、その塗膜に柔軟性等を付与する目的で、可塑剤を添加することもできる。

可塑剤としては、例えばブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマ

ー及びポリマーなどが挙げられる。

【0144】

さらに必要に応じて、以下の種々添加剤を添加することができる。

例えば、オニウム塩、 α -キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の、熱分解性で、未分解状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる化合物を併用することができる。該化合物の添加は、画像部の現像液への溶解阻止能の向上を図る点で好ましい。

前記オニウム塩、 α -キノンジアジド化合物、芳香族スルホン酸エステル等の添加量としては、画像形成層の全固形分質量に対し、0.1～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましく、0.5～20質量%が最も好ましい。

【0145】

(露光)

本発明において、感光層または感熱層を設けた平版印刷版は像露光された後に現像処理される。像露光に用いられる活性光線の光源としてはカーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、ケミカルランプなどがある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。また、g線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム(レーザービーム)も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマーレーザー、半導体レーザー、YAGレーザーなどが挙げられる。

【0146】

(現像処理)

次に、本発明の方法における現像処理について説明する。

本発明の方法において使用する現像液は珪酸塩を含まないものを使用する。そのような現像液として好ましいものは、実質的に有機溶剤を含まないアルカリ性の水溶液であり、具体的にはNaOH、KOH、LiOH、第3リン酸ナトリウム、第2リン酸ナトリウム、第3リン酸アンモニウム、第2リン酸アンモニウム

、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア水などのような水溶液が適当である。さらに好ましくは（a）非還元糖から選ばれる少なくとも一種の糖類および（b）少なくとも一種の塩基を含有し、pHが9.0～13.5の範囲にある現像液である。以下この現像液について詳しく説明する。なお、本明細書中において、特にことわりのない限り、現像液とは現像開始液（狭義の現像液）と現像補充液とを意味する。

【0147】

（非還元糖および塩基）

この現像液は、その主成分が、非還元糖から選ばれる少なくとも一つの化合物と、少なくとも一種の塩基からなり、液のpHが9.0～13.5の範囲であることを特徴とする。かかる非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体および糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも好適に用いられる。トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また糖アルコールとしてはD,L-アラビット、リビット、キシリット、D,L-ソルビット、D,L-マンニット、D,L-イジット、D,L-タリット、ズリシットおよびアロズルシットなどが挙げられる。さらに、二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）が好適に用いられる。これらの中で特に好ましい非還元糖は糖アルコールとサッカロースであり、特にD-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。これらの非還元糖は、単独もしくは二種以上を組み合わせ使用でき、それらの現像液中に占める割合は0.1～30質量%が好ましく、さらに好ましくは、1～20質量%である。この範囲以下では十分な緩衝作用が得られず、またこの範囲以上の濃度では、高濃縮化し難く、また原価アップの問題が出てくる。尚、還元糖を塩基と組み合わせて使用した場合、経時的に褐色に変色し、pHも徐々に下がり、よって現像性が低下するという問題点がある。

【0148】

非還元糖に組み合わせる塩基としては、珪酸塩以外の従来より知られているアルカリ剤が使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、同カリウム、同リチウム、リン酸三ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、リン酸二ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、硼酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。これらの中で好ましいのは水酸化ナトリウム、同カリウムである。その理由は、非還元糖に対するこれらの量を調整することにより広いpH領域でpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、同カリウム、炭酸ナトリウム、同カリウムなどもそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。これらのアルカリ剤は現像液のpHを9.0~13.5の範囲になるように添加され、その添加量は所望のpH、非還元糖の種類と添加量によって決められるが、より好ましいpH範囲は10.0~13.2である。

【0149】

現像液にはさらに、糖類以外の弱酸と強塩基からなるアルカリ性緩衝液が併用できる。かかる緩衝液として用いられる弱酸としては、 pK_a が10.0~13.2のものが好ましい。このような弱酸としては、Pergamon Press社発行のIONISATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONなどに記載されているものから選ばれ、例えば2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール-1 (pK_a 12.74)、トリフルオロエタノール (同12.37)、トリクロロエタノール (同12.24) などのアルコール類、ピリジン-2-アルデヒド (同12.68)、ピリジン-4-アルデヒド (同12.05) などのアルデヒド類、サリチ

ル酸（同13.0）、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸（同12.84）、カテコール（同12.6）、没食子酸（同12.4）、スルホサリチル酸（同11.7）、3,4-ジヒドロキシスルホン酸（同12.2）、3,4-ジヒドロキシ安息香酸（同11.94）、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン（同11.82）、ヒドロキノン（同11.56）、ピロガロール（同11.34）、*o*-クレゾール（同10.33）、レゾルシノール（同11.27）、*p*-クレゾール（同10.27）、*m*-クレゾール（同10.09）などのフェノール性水酸基を有する化合物、

【0150】

2-ブタノンオキシム（同12.45）、アセトキシム（同12.42）、1,2-シクロヘプタンジオンジオキシム（同12.3）、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム（同12.10）、ジメチルグリオキシム（同11.9）、エタンジアミドジオキシム（同11.37）、アセトフェノンオキシム（同11.35）などのオキシム類、アデノシン（同12.56）、イノシン（同12.5）、グアニン（同12.3）、シトシン（同12.2）、ヒポキサンチン（同12.1）、キサンチン（同11.9）などの核酸関連物質、他に、ジエチルアミノメチルホスホン酸（同12.32）、1-アミノ-3,3,3-トリフルオロ安息香酸（同12.29）、イソプロピリデンジホスホン酸（同12.10）、1,1-エチリデンジホスホン酸（同11.54）、1,1-エチリデンジホスホン酸1-ヒドロキシ（同11.52）、ベンズイミダゾール（同12.86）、チオベンズアミド（同12.8）、ピコリンチオアミド（同12.55）、バルビツル酸（同12.5）などの弱酸が挙げられる。

【0151】

これらの弱酸の中で好ましいのは、スルホサリチル酸、サリチル酸である。これらの弱酸に組み合わせる塩基としては、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。上記の各種アルカリ剤は濃度および組み合わせによりpHを好ましい範囲内に調整して使用される。

【0152】

(界面活性剤)

現像液には、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、しょ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N,N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシドなどの非イオン性界面活性剤、

【0153】

脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシ

エチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。

【0154】

さらに好ましい界面活性剤は、分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型およびパーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせて使用することができ、現像液中に0.001～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%の範囲で添加される。

【0155】

(現像安定化剤)

現像液には、種々の現像安定化剤が用いられる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウ

ム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。さらには、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオン性ポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質がある。さらに、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報記載の重量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【0156】

(有機溶剤)

現像液は実質的に有機溶剤を含まないものであるが、必要により有機溶剤が加えられる。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10質量%以下のものが適しており、好ましくは5質量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。現像液において実質的に有機溶剤を含まないとは、有機溶剤の含有量が使用液の総重量に対して5質量%以下であること

をいう。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶剤の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少なく、有機溶剤の量を多く用いると有機溶剤が完全に溶解せず、従って、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0157】

(還元剤)

現像液にはさらに還元剤を加えることができる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアソニウム塩化合物を含むネガ型感光性平版印刷版を現像する際に有効である。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノ、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。さらに好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げるができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05～5質量%の範囲で含有される。

【0158】

(有機カルボン酸)

現像液にはさらに有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6～20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8～12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、

香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1質量%より低いと効果が十分でなく、また10質量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1~10質量%であり、より好ましくは0.5~4質量%である。

【0159】

(その他)

現像液には、さらに必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤などを含有させることもできる。硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレントトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)および1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。

【0160】

このような硬水軟化剤はそのキレート化力と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に0.01~5質量%、より好ましくは0.01~0.5質量%の範囲である。この

範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液の残余の成分は水である。現像液は、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は、各成分が分離や析出を起こさない程度が適当である。

【0161】

(現像および後処理)

かかる組成の現像液で現像処理された平板印刷版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明の方法において感光性または感熱性平板印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、感光性または感熱性平板印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、感光性または感熱性平板印刷版を搬送する装置と、各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの感光性または感熱性平板印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像および後処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって感光性または感熱性平板印刷版を浸漬搬送させて現像処理する方法や、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃水を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平板印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0162】

【実施例】

以下実施例をもって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例 1 ~ 1 6)

＜支持体の作成方法＞

(a) 下記の表 1 の成分からなる A l 溶湯を調整し、溶湯処理、濾過を行った上で、厚さ 5 0 0 m m、幅 1 2 0 0 m m の鋳塊を D C 鋳造法で作成し、表面を平均 1 0 m m 面削機で削り取った後、約 5 時間 5 5 0 ° C で均熱保持し、温度 4 0 0 ° C に下がったところで、熱間圧延を用いて厚さ 2 . 7 m m の圧延板とし、更に連続焼鈍機を使って熱処理を 5 0 0 ° C で行った後、冷間圧延で、厚さ 0 . 2 4 m m に仕上げた。このアルミ板を幅 1 0 3 0 m m にした後、連続的に処理を行った。

【 0 1 6 3 】

表 1

成分	S i	F e	C u	M n	M g	Z n	T i
	0.06	0.30	0.017	0.001	0.001	0.001	0.03

【 0 1 6 4 】

(b) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 2 . 6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6 . 5 質量%、温度 7 0 ° C でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 7 g / m ² 溶解した。その後スプレーによる水洗をおこなった。

(c) 温度 3 0 ° C の硝酸濃度 1 質量%水溶液（アルミニウムイオン 0 . 5 M % 含む）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【 0 1 6 5 】

(d) 6 0 H z の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。この時の電解液は、硝酸 1 質量%水溶液（アルミニウムイオン 0 . 5 質量%、アンモニウムイオン 0 . 0 0 7 質量%含む）、温度 5 0 ° C であった。交流電源波形は図 2 に示した波形で電流値がゼロからピークに達するまでの時間 T P が 2 m s e c、d u t y 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽は 2 個使用した。

電流密度は電流のピーク値で 30 A/dm^2 、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 230 C/dm^2 であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0166】

(e) アルミニウム板を苛性ソーダ濃度 26 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量% でスプレーによるエッチング処理を 70°C でおこない、アルミニウム板を 0.2 g/m^2 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化をおこなったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分の除去と、生成したピットのエッジ部分を溶解し、エッジ部分を滑らかにした。その後スプレーで水洗した。

(f) 温度 60°C の硫酸濃度 25 質量% 水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む) で、スプレーによるデスマット処理をおこない、その後スプレーによる水洗をおこなった。

【0167】

(g) 陽極酸化装置を使って硫酸濃度 170 g/l (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む)、温度 40°C 、 30 A/dm^2 、にて陽極酸化量が 2.5 g/m^2 になるように陽極酸化処理をおこなってから、スプレーによる水洗をおこなった。ここまでの基板を A とした。

次に第 2 表に示した亜硝酸塩を含む水溶液等で処理を行った後、水洗を行い各基板を作成した。水蒸気による処理は 100°C で 10 秒間行った。それ以外の処理浴による処理は特に記載しない限り 80°C で 1 分間行った。

【0168】

次に上記の如く処理された基板上に、下記化合物 A を下記処方にて塗布量が 15 mg/m^2 になるように塗布してから 80°C 、10 秒間乾燥した。その後下記感光液 A を塗布することにより感光層を設けた。乾燥後の感光層塗布量は 1.3 g/m^2 であった。さらに真空密着時間を短縮させるため、特公昭 61-28986 号記載の方法でマット層を形成させることにより、感光性平版印刷板を作成した。

【0169】

〔処方〕

メタノール：100g

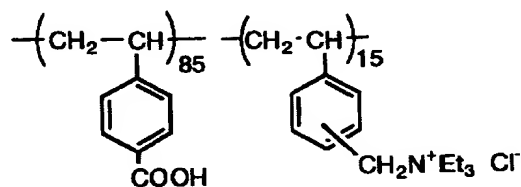
純水：1g

化合物A(分子量2.8万)：0.16g

【0170】

【化19】

化合物A



【0171】

〔感光液A〕

1,2-ジアゾナフトキノ-5-スルホンクロリドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル化物(米国特許第3,635,709号明細書の実施例1に記載されているもの) 0.8g

バインダー

ノボラックI(下記構造式参照) 1.5g

ノボラックII(下記構造式参照) 0.2g

ノボラック以外の樹脂III(下記構造式参照) 0.4g

p-ノルマルオクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂(米国特許第4,123,279号明細書に記載されているもの) 0.02g

ナフトキノ-1,2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド 0.01g

テトラヒドロ無水フタル酸 0.02g

安息香酸 0.02g

ピロガロール 0.05g

4-[p-N,N-ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2,6

ービス（トリクロロメチル）-S-トリアジン（以下トリアジンAと略）

0.07 g

ピクトリアピュアブルーBOH（保土谷化学（株）製の対アニオンを1-ナフタ

レンスルホン酸に変えた染料）

0.045 g

F176PF（フッ素系界面活性剤、大日本インキ化学工業（株）製）

0.01 g

メチルエチルケトン

15 g

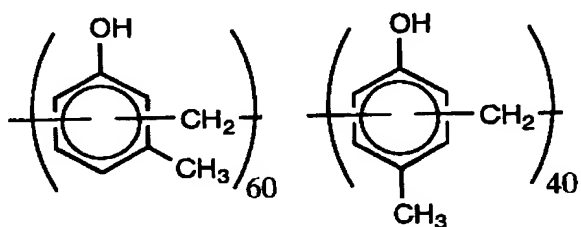
1-メトキシ-2-プロパノール

10 g

【0172】

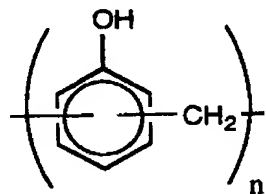
【化20】

ノボラック（I）



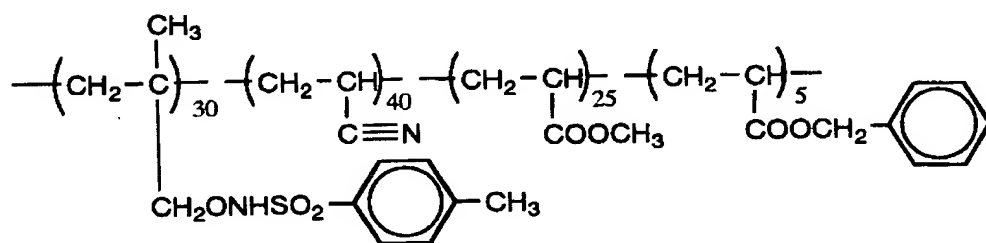
Mw8000

ノボラック（II）



Mw15000

ノボラック以外の樹脂（III）



Mw50000

【0173】

このように作成した感光性平版印刷版を1mの距離から3kWのメタルハライドランプにより1分間画像露光し、下記の現像液AあるいはBを用いて富士写真フイルム(株)製PSプロセッサ-900VRを用いて、30℃12秒間現像した。

【0174】

現像液A (pH=13) :

D-ソルビトール	5.1 重量部
水酸化ナトリウム	1.1 重量部
トリエタノールアミン・エチレンオキサイド付加物 (30モル)	0.03 重量部
水	93.8 重量部

現像液B :

[SiO ₂] / [Na ₂ O] モル比1.2、SiO ₂ 1.4 質量%の珪酸ナトリウム水溶液	100 重量部
エチレンジアミン・エチレンオキサイド付加物 (30モル)	0.03 重量部

【0175】

上記のように現像処理して得られた平版印刷版について、耐刷性、汚れ性、残色、残膜性能、カス、ヘドロを測定した。その結果を表2に示した。なお、上記性能の評価方法は次のとおりである。

【0176】

耐刷性：小森印刷機(株)製印刷機スプリントを用いて、正常に印刷されなくなるまでの印刷枚数をもって評価した。印刷枚数が多いほど耐刷性が良好である。

【0177】

汚れ性：ハイデルベルグ社製SOR-M印刷機にて1000枚印刷後印刷を停止し、30分間放置する。その後、再度印刷機に取り付けて100枚印刷した。その時の非画像部のインキの払われた枚数を評価した。枚数が少なければ少ないほど汚れ性能はよい。

【0178】

ヘドロ：現像液1リットルに対して、プレート10m²を処理した後、この時の

アルカリ現像液に対する酸化皮膜の溶解の程度を現像液中に残るカスの状態で判定した。

○・・・カス、ヘドロが発生しない

△・・・カス、ヘドロの発生が認められるが、×程は多くない。

×・・・カス、ヘドロが多量に発生する

【0179】

残膜：現像後の平版印刷版の非画像部の280nmの光での反射光学濃度と感光層塗布前の支持体表面の280nmの反射光学濃度の差(ΔD)を測定した。 ΔD が少ないほど残膜性能が良い。

【0180】

残色：現像後の平版印刷版の非画像部の600nmの光での反射光学濃度と感光層塗布前の支持体表面の600nmの光での反射光学濃度の差(ΔD)を測定した。 ΔD が少ないほど残色性能が良い。

【0181】

下記表から明らかなように亜硝酸塩で処理した感光性平版印刷版を珪酸塩を含まない現像液で現像処理した印刷版（実施例1～14）はいずれも汚れ、耐刷、残色、残膜性能に優れ、かつ現像液中のカス、ヘドロも発生しなかった。一方、比較例（1～4）に示した基板はいずれも汚れ、耐刷性、残色、残膜、カス・ヘドロを両立出来ず、満足のいくものではなかった。

【0182】

【表 2】

実施例/ 比較例	第 1 浴処理	第 2 浴処理	現像液	汚れ	加・ 減 [*]	耐刷性 (万枚)	残色	残膜
1	亜硝酸 Na/1%	なし	A	20	○	5.0	0.01	0.03
2	亜硝酸 NH ₄ /0.5%	なし	A	21	○	5.0	0.02	0.06
3	安息香酸 K/0.3%	亜硝酸 Na/0.25%	A	22	○	5.5	0.01	0.03
4	珪酸 Na/0.5%	亜硝酸 Na/0.5%	A	17	○	5.0	0.03	0.10
5	純水	亜硝酸 Na/1%	A	19	○	5.0	0.02	0.04
6	珪酸 Na/0.01% + 亜硝酸 Na/0.5%	なし	A	17	○	4.5	0.03	0.07
7	亜硝酸 Na/0.5%	水蒸気 ^{*1}	A	19	○	5.0	0.01	0.02
8	亜硝酸 Na/1% + 第 1 磷酸 NH ₄ /0.3%	なし	A	20	○	5.0	0.01	0.03
9	亜硝酸 Na/1% + 安息香酸 K/0.3%	なし	A	19	○	5.0	0.01	0.03
10	亜硝酸 Na/1% + 珪酸 Na/0.3%	なし	A	20	○	5.0	0.01	0.02
11	亜硝酸 Na/1% + γ-ピクリン酸/0.1%	なし	A	22	○	5.5	0.01	0.03
12	亜硝酸 Na/1%	安息香酸 K/0.3%	A	21	○	5.0	0.02	0.04
13	亜硝酸 Na/1%	珪酸 Na/0.3%	A	23	○	5.5	0.02	0.07
14	亜硝酸 Na/1%	第 1 磷酸 NH ₄ /0.3%	A	21	○	5.0	0.01	0.03
比較例	1 硫酸 Na/1%	なし	A	34	×	4.0	0.06	0.32
2 水蒸気 ^{*1}	なし	なし	A	26	×	5.0	0.02	0.05
3 珪酸 Na/0.5%	なし	なし	A	18	○	1.0	0.15	0.23
4 亜硝酸 Na/1%	なし	なし	B	22	△	4.0	0.06	0.25

*1: 100°C、10 秒

【0183】

次に基板Aに下記表3の処理を施した後、化合物Aを実施例1～16と同様に塗布量が 15 mg/m^2 となるように塗布してから 80°C 、10秒間乾燥した。下記の感光液Bを調製し、下塗りした基板に、この感光液Bを塗布量が 1.0 g/m^2 になるよう塗布し、平版印刷版用原版を得た。なお、表3において亜硝酸塩水溶液等による処理は特に記載しない限り 80°C で1分間行った。

【0184】

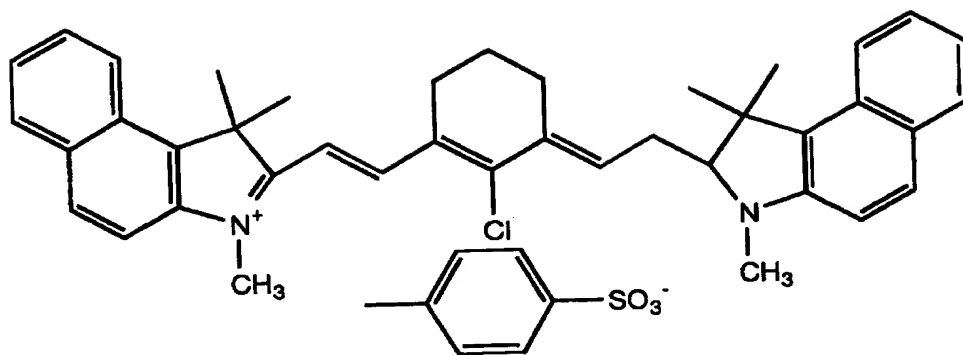
(感光液B)

カプリン酸	0.03 g
共重合体1 (後述)	0.75 g
m,p-クレゾールノボラック (m,p比=6/4、重量平均分子量3,500、未反応クレゾール0.5質量%含有)	0.25 g
p-トルエンスルホン酸	0.003 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.03 g
シアニン染料A (下記構造)	0.017 g
ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015 g
メガファックF-177 (大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)	0.05 g
γ -ブチロラクトン	10 g
メチルエチルケトン	10 g
1-メトキシ-2-プロパノール	1 g

【0185】

【化21】

シアニン染料



【0186】

[共重合体1の合成例]

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三つ口フラスコにメタクリル酸31.0g(0.36モル)、クロロギ酸エチル39.1g(0.36モル)及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g(0.36モル)を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g(0.30モル)を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物を濾過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーを濾過し、得られた固体を乾燥することによりN-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミドの白色固体が得られた(収量46.9g)。

【0187】

次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20ml三つ口フラスコにN-(p-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド4.61g(0.0192モル

)、メタクリル酸エチル2.94 g (0.0258モル)、アクリロニトリル0.80 g (0.015モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド20 gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製)0.15 gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61 g、メタクリル酸エチル2.94 g、アクリロニトリル0.80 g、N,N-ジメチルアセトアミド20 g及び「V-65」0.15 gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40 gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物を濾過により取り出し、乾燥することにより15 gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体1の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ53,000であった。

【0188】

上記のように得られた平版印刷版用原版をクレオ社製トレンドセッター(40 Wの波長、830 nmの半導体レーザーを搭載したプレートセッター)にてドラム回転数を150 rpmに固定して露光した後、珪酸塩を含まない現像液で現像処理した。

現像後の汚れ、耐刷性及び残色性能並びに現像液中のカス、ヘドロについては実施例1と同様に評価を行った。また、感度については以下のように評価を行った。

【0189】

感度：露光量を変化させて、露光、現像を行った後の平版印刷版の非画像部濃度をマクベス濃度計で測定し、非画像部濃度が一定になる露光量を感度とした。

【0190】

本発明の亜硝酸を含む水溶液で処理した平版印刷版はいずれも汚れ、耐刷及び残色性能に優れ、かつ高い感度を示した。また現像液中のカス、ヘドロも発生しなかった。一方、珪酸Naにより処理を行った基板(比較例5)は特に耐刷性、

残色性能及び感度において劣る結果を示した。また、亜硝酸Naにより処理した感熱性平版印刷版を珪酸塩を含む現像液で処理したところ(比較例6)、汚れ性能、カス・ヘドロの発生、耐刷性、残色性能及び感度のいずれにおいても劣る結果であった。

【0191】

【表3】

実施例/ 比較例	第1浴処理	第2浴処理	現像 液	汚 れ	カ ス・ ヘ ド ロ	耐 刷 性	残 色	感 度 (mJ/cm ²)
実 施 例 15	亜硝酸Na/1%	なし	A	22	○	5.0	0.02	50
実 施 例 16	珪酸Na/0.5%*2	亜硝酸Na/0.5%	A	17	○	4.5	0.03	45
比 較 例 5	珪酸Na/0.5%*2	なし	A	18	○	1.0	0.15	75
比 較 例 6	亜硝酸Na/1%	なし	B	22	△	4.0	0.06	65

*2: 30°C、1分間

【0192】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版の製造方法により、残色、残膜性能、汚れ性能及び耐刷性

能が共に良好な感光性または感熱性平版印刷版が得られ、かつ現像時のカス、ヘドロを抑制できる。また、感度の高い平版印刷版が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 残色、残膜性能、耐刷性能及び汚れ性能が共に良好でかつ現像時の現像液中のカス、ヘドロを抑制できる平版印刷版の製造方法を提供すること

。 【解決手段】 陽極酸化した後、亜硝酸または亜硝酸塩を含む水溶液で処理したアルミニウム支持体に型感光層または感熱層を設けた平版印刷版を、珪酸塩を含まない現像液で現像処理することを特徴とする平版印刷版の製造方法。

【選択図】 なし

特2000-206310

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社